

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX CATALYSEURS À
BASE DE PALLADIUM ET DE RUTHÉNIUM POUR LA POLYMÉRISATION
DE L'ÉTHYLÈNE ET SA COPOLYMÉRISATION AVEC DES MONOMÈRES
POLAIRES

THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE
PAR

LAURENCE PICHÉ

NOVEMBRE 2011

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Jérôme Claverie, qui a toujours été très présent au cours de ces quatre années. Il a su me motiver dans ce projet grâce à son enthousiasme contagieux pour la recherche. Je tiens à remercier tous les membres du groupe Claverie avec qui j'ai eu le plaisir de travailler durant ces quatre années. Tout d'abord, Kirill Skupov qui m'a enseigné les rudiments de la synthèse organométallique et qui a eu la patience de répondre à mes nombreuses questions à mon arrivée dans le laboratoire. Jean-Christophe Daigle pour les innombrables expériences de polymérisation et son aide au laboratoire. Je remercie aussi Wei Heng Zhong pour sa grande disponibilité au laboratoire et son aide informatique précieuse. Basile Commariieu, Souryvanh Nirasay et Paramita Das pour leur collaboration et leur agréable compagnie. Les nombreux stagiaires que j'ai eu à encadrer durant ma thèse pour leur contribution, petite ou grande, à mon projet de recherche: Sébastien Proulx-Bonneau, Cécile Lenormant, Laetitia Le Falher et Gregor Rhese. Sans oublier bien sûr tous les autres stagiaires qui ont travaillé dans le groupe durant ces années et qui ont su créer une ambiance de travail des plus agréables. Je remercie aussi tous les gens qui ont réalisé diverses analyses et caractérisations: Vladimir Kryuchkov pour les analyses de GPC et de DSC; Alexandre Arnold pour son aide précieuse à la RMN; Isabelle Rheault, Leanne Ohlund et André LeBlanc pour les analyses de masses exactes HRMS. Je remercie Gwenael Chamoulaud pour son soutien technique avec les appareils de NanoQAM.

A l'été 2009, j'ai eu la chance de réaliser un stage d'initiation à la modélisation moléculaire au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de l'Université Paul Sabatier à Toulouse sous la direction du Pr. Rinaldo Poli. Je voudrais le remercier pour le temps qu'il m'a consacré et sa grande patience. Je remercie aussi les membres de son laboratoire qui m'ont si bien accueillie.

Je tiens à remercier mes parents, Patrick et Terry, qui m'ont toujours encouragée dans ce projet, ainsi que mon frère Alexandre et ma sœur Gabrielle pour leur soutien durant ces années universitaires. Un gros merci à mes amis qui étaient toujours là lorsque j'avais besoin de me changer les idées.

Enfin, je remercie le département de chimie de l'UQAM, le Comité Sectoriel de la Main d'Œuvre du caoutchouc (CSMO Caoutchouc), l'Association des Elastomères du Québec (AEQ), le Fonds de Recherche Québécois sur la Nature et les Technologies (FQRNT) de même que le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG) pour leur soutien financier.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACCRONYMES	xiii
RÉSUMÉ	xvi

INTRODUCTION

1.1 Le polyéthylène	2
1.1.1 Polyéthylène fonctionnalisé	4
1.2. Polymérisation radicalaire de l'éthylène	7
1.2.1 Homopolymérisation de l'éthylène	7
1.2.2 Copolymérisation de l'éthylène avec des acrylates	8
1.3. Polymérisation catalytique de l'éthylène	10
1.3.1 Catalyse Ziegler-Natta	11
1.3.2 Polymérisation catalytique par des metallocènes et par des catalyseurs à géométrie contrainte (CGC)	13
1.3.3 Catalyseurs à base de métaux de transition de la droite du tableau périodique	14
1.3.4 Copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des monomères polaires vinyliques	22
1.4 Les ligands phosphines	36
1.4.1 Propriétés stériques des ligands phosphines	36
1.4.2 Propriétés électroniques des ligands phosphines	39
1.4.3 La spectroscopie RMN ³¹ P	41
1.5 Mise en contexte et perspectives	43

CHAPITRE II

ARTICLE SCIENTIFIQUE: INVESTIGATION OF STERIC AND ELECTRONIC FACTORS IN PALLADIUM ARYL SULFONATE PHOSPHANE ETHENE POLYMERIZATION CATALYSTS	45
--	----

Abstract	47
Introduction	47
Results and discussion	49
Conclusions	53
Experimental section	60
References	69

CHAPITRE III

ARTICLE SCIENTIFIQUE: A RUTHENIUM CATALYST YIELDING CROSSLINKED POLYETHYLENE	72
---	----

Introduction	74
Results and discussion	76
Conclusion	80
Notes and References	87

CHAPITRE IV

ARTICLE SCIENTIFIQUE: STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP OF PALLADIUM PHOSPHINE SULFONATES: TOWARD HIGHLY ACTIVE PALLADIUM-BASED POLYMERIZATION CATALYSTS	89
--	----

Abstract.	81
Introduction	92
Results and discussion	94
Conclusion	103
References	115

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

5.1 Catalyseurs de polymérisation de l'éthylène à base de palladium	119
5.1.1 Homopolymérisation de l'éthylène	119
5.1.2 Copolymérisation de l'éthylène avec des monomeres polaires	126
5.2 Pré-catalyseurs de polymérisation de l'éthylène à base de ruthénium.....	127
5.3 Conclusions	128

APPENDICE A

SUPPORTING INFORMATION FOR: INVESTIGATION OF STERIC AND ELECTRONIC FACTORS IN PALLADIUM ARYL SULFONATE PHOSPHANE ETHENE POLYMERIZATION CATALYSTS	130
Crystallographic data	131
Ring Exchange Process in Palladium Phosphane Sulfonate Catalysts	131

APPENDICE B

SUPPLEMENTARY INFORMATION FOR: A RUTHENIUM CATALYST YIELDING CROSSLINKED POLYETHYLENE.....	137
Experimental procedure	138
References	146

APPENDICE C

SUPPLEMENTARY INFORMATION FOR: STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP OF PALLADIUM PHOSPHANE SULFONATES: TOWARD HIGHLY ACTIVE PALLADIUM-BASED POLYMERIZATION CATALYSTS	147
Experimental Section	148
In situ reaction of 2a'-pyr with ethylene	175
Kinetics of the exchange of lutidine by pyridine for catalyst 2h-lut	177
Exchange kinetics of 2f-pyr with pyridine.....	180
References	184

APPENDICE D	
CONTRIBUTIONS	185
RÉFÉRENCES	186

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Classification du polyéthylène fonctionnalisé	5
1.2 Méthodes de synthèse du polyéthylène fonctionnalisé	6
1.3 Propriétés thermiques des copolymères E-MA	10
1.4 Mécanisme de Cossee-Arlman.....	12
1.5 Structure générale des catalyseurs à géométrie contrainte.....	14
1.6 Exemple d'un complexe de nickel utilisé pour le procédé SHOP	15
1.7 Synthèse in situ du complexe rapporté par Ostoja Starzewski <i>et al</i>	15
1.8 Complexes préparés par Klabunde <i>et al</i>	16
1.9 Exemple d'un complexe neutre de Ni(II) salicylaldimine rapporté par le groupe de Grubbs	17
1.10 Structure des précatalyseurs à base de Fe(II) et de Co(II) contenant un ligand bis(amino)pyridine	18
1.11 Le catalyseur de Nomura (1), le cation méthyle éthylène (2) possiblement généré après activation par le MAO de 1 et le complexe correspondant de Brookhart (3)	19
1.12 Mécanisme de transfert β -H au monomère	21
1.13 Structure des ligands α -diimines	25
1.14 Mécanisme de polymérisation de l'éthylène et de formation de branche pour les catalyseurs de Pd et Ni avec des ligands α -diimine	26
1.15 Série de ligand phosphine d'aryle et d'alkyle sulfonate rapporté dans la littérature ainsi que leur synthèse générale	29
1.16 Structure des catalyseurs de palladium avec un ligand phosphine d'aryle et d'alkyle sulfonate rapportés dans la littérature	30
1.17 Structure générale d'un complexe palladium phosphine sulfonate sous forme dimérique	31
1.18 Isomérisation <i>cis/trans</i> des complexes de palladium phosphine sulfonate selon la pseudorotation de Berry	32

1.19	Mécanisme de polymérisation de l'éthylène et formation de polyéthylène linéaire avec des complexes de palladium phosphine sulfonate	34
1.20	Insertion de l'éthylène par des complexes de palladium phosphine sulfonate	35
1.21	Déplacement chimique en phosphore de diverses phosphines tertiaires	38
1.22	Représentation de l'angle de cône de Tolman	40
2.1	Preparation of the ligands and the catalysts	54
2.2	Enthalpic changes between the <i>syn</i> and <i>anti</i> conformations of phosphanes 3 and 4 in function of the dihedral angle $C_1 P C_2 C_3$	55
2.3	ORTEP view of 1Pd.....	56
2.4	Superposition of ^{13}C NMR spectra (downfield region)	57
3.1	Ruthenium phosphane aryl sulfonate complexes.....	81
3.2	MALDI TOF mass spectrum of 1	82
3.3	Thermal ellipsoids diagram (50%) of 2	83
3.4	^{13}C CP/MAS (above) and ^{13}C DP/MAS (below) Solid State NMR spectra of polyethylene (run 1)	84
4.1	Ligands and catalysts prepared in this study.....	104
4.2	Survey of the reactivity of 2h- <i>lut</i>	105
4.3	Reaction of 2h- <i>lut</i> with MA	106
4.4	ORTEP view of 2d- <i>lut</i>	107
4.5	1H and $^1H\{^{31}P\}$ 133 NMR spectra of 2h- <i>lut</i> , 3 and 4 (in TCE- d_2)	108
4.6	Concentration of 2h- <i>lut</i> , 3, 3- <i>mult</i> and 4 over time.....	109
4.7	$\ln(\text{Activity})$ (in g PE mmol $Pd^{-1} h^{-1}$) vs He8_steric (A) and BE(B) descriptors	110
5.1	Structure générale des complexes avec un ligand phosphine trifluoroborate rapportés par Jordan et Piers	120

5.2	Structure des ligands phosphines et complexes de palladium de type Pd[P [^] O]MeL correspondants.....	124
5.3	Ln de l'activité moyenne de plusieurs catalyseurs de type Pd[P [^] O]MeL en fonction du déplacement chimique en RMN ³¹ P du catalyseur P [^] O	125
A.1	6-member ring -S-O-Pd-P-C=C- (extracted from 1Pd X-ray structure)	131
A.2	NMR of Pd catalyst in THF-d ₈	132
A.3	Overlay of the simulated ¹ H spectrum and experimental spectrum for A in CD ₂ Cl ₂ at -80°C	133
A.4	Overlay of the simulated ¹³ C spectrum and experimental spectrum for A in CD ₂ Cl ₂ at -80°C (para C on PC ₆ H ₄ (OMe)).....	133
A.5	Eyring Plot for the ring-inversion processes	134
B.1	DSC measure for PE prepared in run. 1	143
B.2	GPC Trace for PE prepared in run no. 1	144
B.3	Mark-Houwink Plot for PE prepared in run no. 1	145
C.1	¹ H NMR Spectrum of catalyst 2d- <i>lut</i> in CDCl ₃	159
C.2	¹³ C NMR Spectrum of catalyst 2d- <i>lut</i> in CDCl ₃	160
C.3	¹⁹ F NMR Spectrum of catalyst 2d- <i>lut</i> in CDCl ₃	161
C.4	³¹ P NMR Spectrum of catalyst 2d- <i>lut</i> in CDCl ₃	162
C.5	¹ H NMR Spectrum of catalyst 2g- <i>lut</i> in CD ₂ Cl ₂	163
C.6	¹³ C NMR Spectrum of catalyst 2g- <i>lut</i> in CD ₂ Cl ₂	164
C.7	¹ H NMR Spectrum of catalyst 2h- <i>lut</i> in CD ₂ Cl ₂	165
C.8	¹³ C NMR Spectrum of catalyst 2h- <i>lut</i> in CDCl ₃	166
C.9	³¹ P NMR Spectrum of catalyst 2h- <i>lut</i> in CDCl ₃	167
C.10	¹ H NMR Spectrum of 2h- <i>lut</i> and 2h- <i>eth</i> in CDCl ₃ (after heating)	168
C.11	¹ H NMR Spectrum of 2h- <i>lut</i> and 2h- <i>eth</i> in CDCl ₃	169
C.12	¹ H NMR Spectrum of 2h- <i>eth</i> in CDCl ₃	170
C.13	³¹ P NMR Spectrum of 2h- <i>lut</i> and 2h- <i>eth</i> in CDCl ₃ (after heating)	171

C.14	^1H NMR Spectrum of 2h- <i>lut</i> in presence of ethylene and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CDCl_3	172
C.15	^1H NMR Spectrum of 2h- <i>lut</i> in presence of ethylene and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in CDCl_3	173
C.16	^1H COSY Spectrum of 3, 3- <i>mult</i> and 4 in TCE-d2.....	174
C.17	^1H NMR Spectrum of 2a'- <i>pyr</i> in the presence of ethylene in CDCl_3	175
C.18	^{31}P NMR Spectrum of 2a'- <i>pyr</i> in the presence of ethylene in CDCl_3	176
C.19	Representative ^1H NMR spectrum of the kinetic experiment.....	177
C.20	Top: proportion of 2h- <i>pyr</i> in CDCl_3 (2h- <i>pyr</i> / (2h- <i>pyr</i> + 2h- <i>lut</i>)) vs time (min) – Bottom : graph of $\ln \left[\frac{p_0 (c_0 - x)}{c_0 (p_0 - x)} \right]$ vs time (s)	179
C.21	^1H NMR spectrum of: Left: 2f- <i>pyr</i> in presence of lutidine in CDCl_3 Right: 2f- <i>pyr</i> in presence of lutidine in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$	180
C.22	GPC Trace of polyethylene prepared with catalyst 2g- <i>lut</i> at 30°C; solvent = TCB, temperature = 140 °C.	181
C.23	DSC measure for polyethylene prepared with catalyst 2g- <i>lut</i> at 30°C	182
C.24	GPC Trace for the copolymer ethylene-MA prepared with catalyst 2h- <i>lut</i> ; solvent = TCB, temperature = 160 °C.....	183

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1	Caractéristiques des principaux types de polyéthylène (valeurs typiques)..... 4
1.2	Valeur des barrières calculées par DFT 22
1.3	Énergie d'ionisation (EI) de la paire d'électrons libres des phosphines polyaromatiques 42
2.1	Ethene polymerization data (T = 85°C, P = 300 psi, solvent: toluene) 58
2.2	Ethene - tert-butyl acrylate (TBA) copolymerization data (T = 100°C, P = 100 psi) 59
3.1	Ethene polymerization by Ru catalysts 85
4.1	Comparison of Experimental Pd-P and Pd-N Lengths (Å) of Palladium PhosphineSulfonate Complexes..... 111
4.2	Polymerization of Ethylene (T = 85 °C, P = 300 psi, in 200 mL toluene) ... 112
4.3	Copolymerization of Ethylene with Methyl Acrylate 113
5.1	Déplacement chimique en RMN ³¹ P et activité moyenne pour la polymérisation de l'éthylène des complexes 2a à 2h..... 125
A.1	Rate constants for the ring-inversion process 135
A.2	Activation parameters for the ring inversion process 136

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Ar	aryle
An	anthracènyle
5-AQ	5-aminoquinoline
ADMET	métathèse de diène acyclique
AIBN	azobisisobutyronitrile
atm	atmosphère
BA	acrylate de butyle
BP	pyridine liée
bipy	bipyridine
br.	branches
ⁱ Bu	<i>isobutyle</i>
^t Bu	<i>tertbutyle</i>
BQ	1,4-benzoquinone
CGC	catalyseur à géométrie contrainte
CO	monoxyde de carbone
COD	cyclooctadiène
Cp	cyclopentadiènyle
CP	polarisation croisée
DCM	dichlorométhane
dba	dibenzylidèneacétone
DFT	théorie de la densité fonctionnelle
dim	dimère
DMSO	diméthyle sulfoxide
DP	polarisation directe
DSC	calorimétrie différentielle à balayage
E, eth	éthylène
EI	énergie d'ionisation

EtOH	éthanol
FG	groupement fonctionnel
FP	pyridine libre
GPC	chromatographie d'exclusion stérique
HDPE	polyéthylène de haute densité
IR	spectroscopie infrarouge
L	ligand
LDPE	polyéthylène de basse densité
LLDPE	polyéthylène linéaire de basse densité
Lu. lut	2,6-lutidine
MA	acrylate de méthyle
MAO	méthylaluminoxane
Me	méthyle
MeOH	méthanol
MM2	champ de force
MMA	méthacrylate de méthyle
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_w	masse molaire moyenne en masse
m/z	ratio masse/charge
OAc	acétate
Np	naphthyle
NVP	<i>n</i> -vinyl-2-pyrrolidinone
Pa	phénanthrène
PDI	indice de polydispersité
PE	polyéthylène
Ph	phényle
PK	polycétone

phen	phénanthroline
ppm	partie par million
PR ₃	phosphine tertiaire
Py, pyr	pyridine
Pybox	bis(oxazoline)pyridine
R	substituant organique
RMN	résonance magnétique nucléaire
ROMP	polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle
SHOP	Shell Higher Olefin Process
T	température
TFA	acide trifluoroacétique
TFE	tétrafluoroéthylène
T _g	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
T _m	température de fusion
tmeda	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine
TO	turnover
TOF	fréquence de rotation
TON	nombre de rotation
TsOH	acid toluène sulfonique
UHMWPE	polyéthylène de ultra haute masse molaire
UQAM	Université du Québec à Montréal
UV	ultraviolet
VAc	acétate de vinyle
VE	éther vinylique
VF	fluorure de vinyle
VLDPE	polyéthylène de très basse densité
XLPE	polyéthylène réticulé

RÉSUMÉ

L'incorporation de monomères fonctionnalisés dans la chaîne de polyéthylène linéaire permet d'en modifier les propriétés et d'élargir sa gamme d'application. Le meilleur moyen d'y parvenir est par copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des monomères polaires. A l'heure actuelle, les catalyseurs les plus efficaces pour réaliser ce type de copolymérisation sont des complexes neutres de palladium de type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ comportant un ligand phosphine sulfonate bidentate ainsi qu'un ligand labile L (pyridine, lutidine, dmsO). Cependant, ces catalyseurs présentent des activités catalytiques trop faibles et sont trop coûteux pour une éventuelle application industrielle.

Le premier objectif de cette thèse était l'élaboration de nouveaux catalyseurs de polymérisation de l'éthylène et de copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires. Le but était de synthétiser une nouvelle famille de ligands phosphines sulfonate de type $\text{R}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$ en variant les groupements R puis d'utiliser ces ligands pour préparer les complexes de palladium correspondants. Dans une première étude, une série de phosphines d'aryle sulfonate de type $\text{Ar}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$, où Ar = phényle (Ph), naphthyle (Np), phénanthryle (Pa) et anthracényle (An) fut préparée. Ces phosphines encombrées furent utilisées pour générer des complexes de palladium de type $[\text{R}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3)\text{PdMe}(\text{pyridine})]$. Les rendements observés pour la synthèse des catalyseurs correspondants présentent l'ordre suivant : $\text{Ph} > \text{Np} > \text{Pa} > \text{An}$, ce qui ne correspond pas à la basicité des ligands, indiquant ainsi que se sont les facteurs stériques qui influent le plus sur la réactivité des ces phosphines sur l'atome métallique. Ces composés se sont tous avérés efficaces pour catalyser la polymérisation de l'éthylène à 85°C ($P = 300\text{psi}$), avec des activités catalytiques diminuant selon l'ordre: $\text{Ph} > \text{Np} > \text{Pa} > \text{An}$. Les polymères générés sont hautement linéaires. Le catalyseur préparé à partir de la phosphine pour laquelle Ar = Ph est aussi en mesure d'incorporer des monomères polaires comme les acrylates avec des taux d'incorporation pouvant atteindre 15%. Cependant, les trois autres catalyseurs n'ont montré aucune activité en copolymérisation.

Dans une seconde étude, l'influence des substituants R de la phosphine sur l'activité catalytique et les masses molaires fut étudiée d'une façon systématique. La phosphine au caractère donneur le plus faible préparée pour cette étude, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$, a présenté une activité très faible pour la polymérisation *in situ* de l'éthylène en présence de $\text{Pd}(\text{dba})_2$ et a produit du polyéthylène de très faible masse molaire ($M_w = 1200 \text{ g/mol}$). La phosphine possédant le caractère σ -donneur le plus fort, $(^t\text{Bu})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$, a présenté une activité très élevée, polymérisant rapidement l'éthylène à température ambiante pour générer un polymère linéaire de haute masse molaire ($M_w = 116\,000 \text{ g/mol}$). Nous avons démontré de façon claire l'influence du caractère σ -donneur du ligand phosphine sur l'activité catalytique de

polymérisation pour ces complexes. Nous avons aussi rapporté que la phosphine (^tBu)(Ph)P(C₆H₄-*o*-SO₃H) est active pour l'incorporation de l'acrylate de méthyle (MA) en quantité importante (jusqu'à 28%) ainsi que pour l'homopolymérisation du MA.

Le second objectif de cette thèse était la synthèse de nouveaux catalyseurs de polymérisation de l'éthylène à base de ruthénium, un métal moins coûteux que le palladium. Nous avons préparé des complexes de ruthénium contenant des ligands phosphine sulfonate de type Ru[P[^]O]_n et Ru[P[^]O]₂(H₂O)₂. Après activation au MAO, ces complexes se sont avérés actifs pour la polymérisation de l'éthylène, générant du polyéthylène réticulé de très hautes masses molaires ($M_n = 610\,000$ g/mol). Les activités observées peuvent atteindre 2200 moles d'éthylène par mole de ruthénium. Ce système catalytique permet aussi la copolymérisation de l'éthylène avec le 1-hexène ainsi que le norbornène comme démontré par le faible point de fusion des copolymères formés. Cependant dû à la nature insoluble des copolymères obtenus, le taux d'insertion est difficile à déterminer.

MOTS-CLÉS : Polymérisation, éthylène, palladium, ruthénium, phosphines, oléfines, acrylates.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Cette introduction débute par une présentation générale des différents types de polyéthylène. La polymérisation radicalaire de l'éthylène sera ensuite abordée suivie par la copolymérisation radicalaire de l'éthylène avec des acrylates. Ensuite, les divers types de polymérisation catalytique de l'éthylène seront passés en revue en débutant par la catalyse Ziegler-Natta. La catalyse par des metallocènes et par des catalyseurs à géométrie contrainte sera ensuite présentée, suivie des catalyseurs à base de métaux de transition de la droite du tableau périodique. Finalement, la copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des monomères polaires vinyliques sera revue en détails ; les complexes de palladium et de nickel avec des ligands α -diimines seront d'abord présentés, puis les complexes de palladium et de nickel avec des ligands phosphine d'aryle sulfonate.

Ce projet étant en grande partie axé sur la synthèse et la caractérisation de phosphines, ces dernières feront l'objet de la seconde partie de cette introduction. Tout d'abord, les propriétés stériques et électroniques des ligands phosphines seront résumées. Ensuite, la spectroscopie RMN ^{31}P sera introduite.

Finalement, une mise en contexte du projet de recherche sera réalisée et les perspectives et objectifs généraux du projet seront énoncés.

1.1. Le polyéthylène

Le polyéthylène fut découvert en 1933 par Reginald Gibson et Eric Fawcett qui travaillaient pour la compagnie britannique Imperial Chemical Industries (ICI) [1]. Bien qu'il soit maintenant connu depuis près de 80 ans, il demeure un sujet de recherche très actuel. Il est le polymère ayant le plus grand volume de production au niveau mondial avec une production annuelle (en 2007) de près de 80×10^6 tonnes métriques. De ce nombre, on compte 21×10^6 tonnes de LDPE (low density polyethylene), 22×10^6 tonnes de LLDPE (linear low density polyethylene) et 36×10^6 tonnes de HDPE (high density polyethylene) [2]. Il existe plusieurs types de polyéthylène qui peuvent être classés selon la nature et la quantité de branches présentes dans le matériau. Les propriétés physiques du polymère comme la densité, le point de fusion, le degré de cristallinité s'en trouveront affectées. Les principaux types de polyéthylène sont présentés ci-dessous.

Low density polyethylene (LDPE). Le LDPE est un polymère branché. Les branches sont situées aléatoirement le long de la chaîne polymérique et peuvent aussi être branchées. La présence de telles branches empêche le polymère de cristalliser; sa densité est donc relativement faible ($0,910 - 0,925 \text{ g/cm}^3$) et son point de fusion est inférieur à 115°C . Ce type de polyéthylène est produit par polymérisation radicalaire.

High density polyethylene (HDPE). Le HDPE est un polymère presque parfaitement linéaire. Dû à cette linéarité, il est hautement cristallin avec une densité élevée ($0,942 - 0,965 \text{ g/cm}^3$) et des points de fusions pouvant atteindre 135°C . Selon le procédé de production, le nombre de branches résiduelles peut varier entre 0 (non détectable) et 7 branches par 1000 carbones. Ce polymère est produit par polymérisation catalytique.

Linear low density polyethylene (LLDPE). Le LLDPE est un polyéthylène de faible densité ($0.910\text{-}0.925\text{ g/cm}^3$) possédant une quantité importante de courtes branches (méthyle, éthyle, butyle et autres) distribuées aléatoirement. Le nombre de branches varie entre 10 et 40 par 1000 carbones. Contrairement au LDPE, le nombre branches constituées de longues chaînes est très faible. Ce type de polymère est préparé par copolymérisation catalytique de l'éthylène avec une α -oléfine comme le propylène, le butène, l'hexène ou l'octène.

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Le UHMWPE peut posséder jusqu'à 200 000 unités d'éthylène ($M_w = 5\,000\,000\text{ g/mol}$) [3]. Sa densité varie entre $0,94$ et $0,95\text{ g/cm}^3$. Ce polymère est préparé par catalyse Ziegler-Natta. Il possède une importante résistance à l'abrasion, à la déformation et aux produits chimiques et est résistant aux impacts à basse température.

Very low density polyethylene (VLDPE). Le VLDPE contient beaucoup de courtes branches alkyles le long de chaîne principale (40 à 150 branches par 1000 carbones). Cette quantité élevée de branches rend ce polymère principalement non cristallin ce qui se traduit par une faible densité ($0,890\text{-}0,915\text{ g/cm}^3$) et un matériau sous forme de cire.

Crosslinked polyethylene (XLPE). Le XLPE est composé de chaînes de polyéthylène réticulées en plusieurs endroits. Ces réticulations empêchent le polymère de fondre. Ce polymère possédant une bonne résistance à la chaleur, il est utilisé pour de nombreuses applications telles que des isolateurs électriques. Ce polymère est généralement produit par post-réaction de réticulation du HDPE en utilisant des peroxydes ou des silanes comme agents réticulants [4].

Tableau 1.1 : Caractéristiques des principaux types de polyéthylène (valeurs typiques) [1, 5].

PE	Densité (g/cm ³)	Nombre de branches (par 1000 C)	Degré de cristallinité (%)	Température de fusion (°C)
LDPE	0,910-0,925	20-30 (méthyle) ; 3-5 (<i>n</i> -butyle)	40-50	98-115
VLDPE	0,890-0,915	40-150	3-34	60-100
LLDPE	0,910-0,925	10-40	34-62	100-125
HDPE	0,942-0,965	< 4 (Philips) ; 5-7 (Ziegler)	60-80	125-132

1.1.1. Polyéthylène fonctionnalisé

Le polyéthylène non fonctionnalisé présente le désavantage de posséder une gamme de propriétés de surface assez restreinte. L'incorporation de groupements fonctionnels polaires dans la structure du polyéthylène est une façon efficace de modifier ses propriétés de surface telles que l'adhésion, la dureté ou la compatibilité ou encore sa cristallinité. Une telle méthode de modification permet donc d'élargir la gamme d'applications du polyéthylène et est un outil performant pour la synthèse de nouveaux matériaux polymériques fonctionnels. Par exemple, l'incorporation de 1 à 2 % d'atomes d'oxygène dans le HDPE provoque une diminution de l'angle de contact de l'eau de 89° à 70° [6].

Le polyéthylène fonctionnalisé peut être classé selon la figure 1.1 : les copolymères greffons (1), les copolymères blocs (2), le polyéthylène fonctionnalisé en fin de chaîne (3) et finalement, les copolymères aléatoires qui peuvent être

branchés (4) ou linéaires (5). Le présent projet de recherche concerne la préparation de copolymères linéaires tels que représentés en 5. La copolymérisation radicalaire est une méthode de synthèse efficace pour produire des copolymères branchés. Cependant, comme les monomères polaires vinyliques sont souvent beaucoup plus réactifs que les oléfines non polaires, les copolymères formés possèdent souvent une proportion très élevée de groupements polaires. De plus, la copolymérisation radicalaire ne permet pas un contrôle précis de la microstructure et de l'architecture des copolymères préparés. Ce type de polymérisation ne permet pas de préparer du polyéthylène fonctionnalisé linéaire, mais seulement des copolymères branchés.

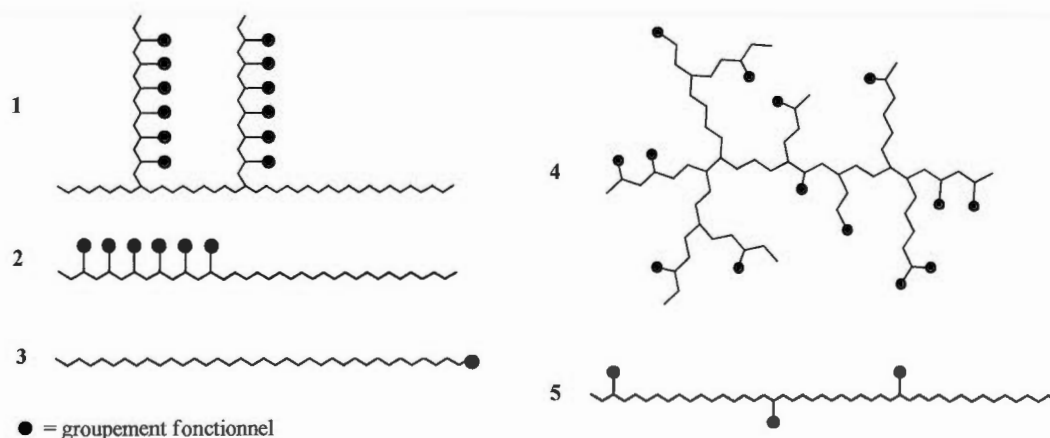


Figure 1.1 Classification du polyéthylène fonctionnalisé. Illustration adaptée de Nakamura *et al.* [7].

Plusieurs méthodes de synthèse ont été étudiées pour la synthèse de HDPE fonctionnalisé et sont présentées à la figure 1.2. La méthode traditionnelle utilisée pour préparer le HDPE fonctionnalisé est la modification chimique ou physique de polyéthylène déjà formé (méthode 1 de la figure 1.2). De telles techniques de post-fonctionnalisations requièrent des conditions réactionnelles rudes à cause de la nature inerte des liaisons C-H. La méthode la plus répandue pour la post fonctionnalisation directe du polyéthylène et des polyoléfinés en général est une réaction impliquant des

radicaux libres [8]. Les procédés commerciaux emploient des radicaux libres très réactifs qui peuvent provenir de procédés mécaniques, photo-oxydation ou d'une initiation par des peroxydes (plus fréquent). Ces radicaux libres peuvent réagir avec des liaisons C-H de la chaîne polymérique par abstraction d'un atome d'hydrogène pour créer un site radical sur la chaîne. Pour des questions pratiques et économiques, ces fonctionnalisations sont généralement réalisées directement dans le polymère fondu à température élevée ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) [8]. À ces températures, des réactions secondaires se produisent et dans le cas du polyéthylène, de la réticulation se produit et le polymère obtenu n'est plus linéaire. D'autres méthodes de post fonctionnalisation du polyéthylène ont été rapportées comme l'utilisation de carbènes et de nitrènes ou encore l'activation de liens C-H par des métaux de transition [8].

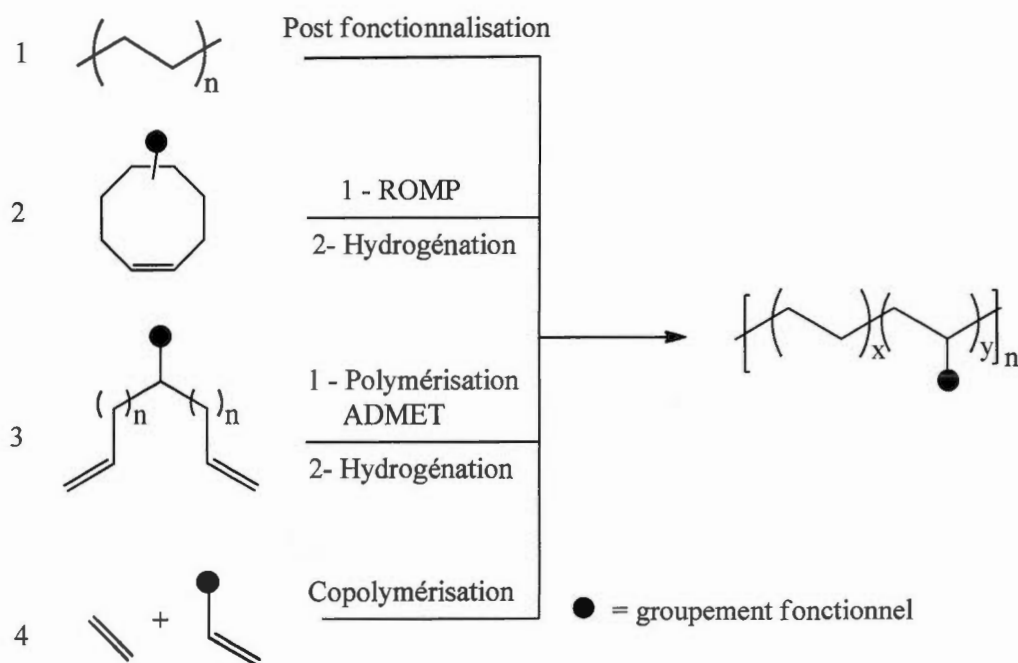


Figure 1.2 Méthodes de synthèse du polyéthylène fonctionnalisé. Illustration adaptée de Nakamura *et al.* [7].

La seconde méthode de synthèse présentée à la figure 1.2 est la polymérisation ROMP [9-11] (ring-opening metathesis polymerization) de cyclooctènes fonctionnalisés alors que la troisième est la polymérisation ADMET [12-15] (acyclic diene metathesis) de α,ω -diènes fonctionnalisés. Ces deux méthodes de synthèse impliquent une étape subséquente d'hydrogénation et requièrent des monomères très spécifiques qui ne sont pas disponibles commercialement, ce qui limite leur utilisation à grande échelle. La quatrième voie de synthèse présentée est la copolymérisation directe de l'éthylène avec des monomères fonctionnalisés. Cette approche est une méthode simple pour la préparation de polyéthylène linéaire fonctionnalisé.

L'éthylène peut être copolymérisé avec des monomères fonctionnalisés selon un procédé radicalaire ou selon un procédé catalytique. Dans la section 1.2, la polymérisation radicalaire de l'éthylène est présentée ainsi que la copolymérisation radicalaire de l'éthylène avec des acrylates, procédé qui est actuellement utilisé en industrie et qui présente de nombreux inconvénients.

1.2. Polymérisation radicalaire de l'éthylène

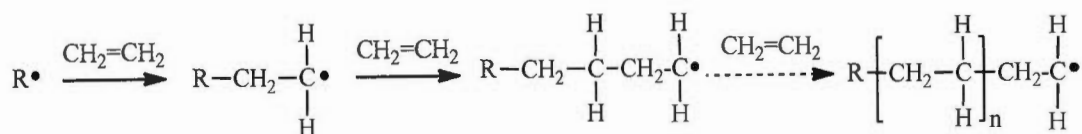
1.2.1. Homopolymérisation de l'éthylène

La polymérisation radicalaire de l'éthylène est initiée par un radical R^* qui est une espèce organique réactive contenant un électron non apparié. Ces radicaux sont générés par la décomposition thermique d'un initiateur comme le AIBN ou le peroxyde de benzoyle, par une réaction impliquant un couple redox (H_2O_2 , Fe^{2+}) ou par une source UV [16] :



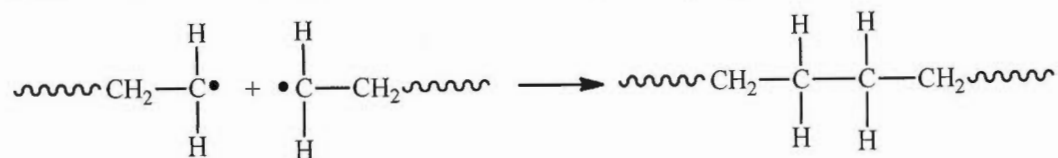
[1.1]

Le radical réagit avec un électron de la liaison π pour former une liaison σ C-C et un nouveau radical. Le processus est répété alors que d'autres monomères sont successivement ajoutés et que le centre réactif est propagé :



[1.2]

Dans le cas de l'éthylène, la terminaison se fait par couplage :



[1.3]

L'éthylène n'est pas un monomère très réactif en terme de réactivité radicalaire ($k_p = 5100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 150°C , $P = 2000 \text{ atm}$, alors que $k_p = 1.2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 60°C pour l'acrylate de méthyle dans les mêmes conditions) [17], c'est pourquoi il est habituellement polymérisé à de très hautes pressions (1000 – 3000 atm) et températures (150 – 280 $^\circ\text{C}$) au niveau industriel.

1.2.2. Copolymérisation de l'éthylène avec des acrylates

Il a été démontré que la copolymérisation de monomères d'acrylate comme l'acrylate de méthyle [18], l'acrylate de *n*-butyle [19] et l'acrylate de 2-éthylhexyle [20] avec l'éthylène peut être réalisé à des températures variant entre 130 et 225 $^\circ\text{C}$ et

des pressions variant entre 1500 et 2500 atm. Buback *et al.* [21] ont effectué une étude sur les ratios de réactivité de ces monomères. Ils ont rapporté des valeurs pour l'éthylène, r_E , de l'ordre de 0,02 – 0,2; et de l'ordre de 2 – 20 pour l'acrylate de méthyle, r_{MA} . Les valeurs pour l'acrylate de butyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle sont dans le même ordre de grandeur. Par exemple, à 220 °C et 2000 atm pour l'acrylate de méthyle, r_E et r_{MA} sont respectivement de 0,045 et 5,25. Des valeurs obtenues par simulation informatique se sont avérées très similaires : r_E de 0,033 (resp. 0.035) pour le MA (resp. BA) et r_{MA} (ou BA) de 12 ou 9 pour MA ou BA à 150 °C et 2000 atm [17].

Il est donc clair que même à des pressions très élevées d'éthylène, l'incorporation de grande quantité d'acrylate est favorisée en copolymérisation radicalaire. Par exemple, à 220 °C et 2000 atm, un copolymère du type poly(E-co-MA) contenant 13 mol.% d'acrylate est obtenu même si seulement 0,64 mol.% de MA a été introduit dans le mélange initial. De très grandes pressions doivent être utilisées pour insérer des quantités élevées d'éthylène dans un copolymère de type éthylène-acrylate. Ceci conduit cependant à une formation importante de branches. Ce type de copolymérisation radicalaire est effectué à une échelle industrielle. Les copolymères d'éthylène et de MA sont commercialisés sous le nom LotrylTM (Akrema Inc.) ainsi que ElvaloyTM (Dupont), avec des taux d'acrylate variant entre 0 et 10 mol.%. Ces copolymères présentent une variété de propriétés intéressantes; ils sont flexibles et doux, ont une résistance importante à la chaleur, adhèrent à de nombreux substrats et sont stables chimiquement. Peu de détails sont connus à propos des conditions sous lesquelles ils sont préparés, mais il est évident que c'est un processus radicalaire comme en témoignent les faibles points de fusion de ces copolymères. Un copolymère contenant 10 mol.% de MA ramollit à ~ 47 °C ce qui le rend inutilisable pour la plupart des applications (Figure 1.3). Le point de ramollissement correspond à la mesure empirique du début de la transition de fusion. Une transition de fusion très

large est attribuable à la présence d'une quantité importante de branches le long de la chaîne polymérique [9].

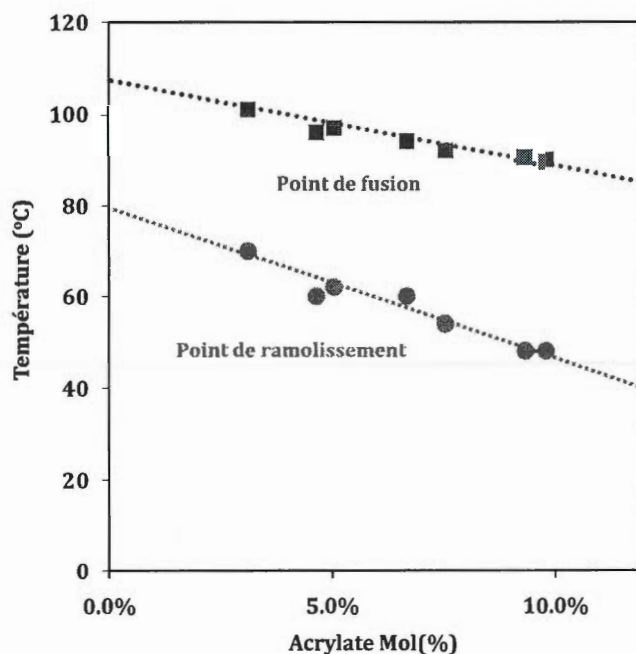


Figure 1.3 Propriétés thermiques des copolymères E-MA [9].

1.3. Polymérisation catalytique de l'éthylène

De nombreux complexes à base de palladium ont été rapportés dans la littérature pour l'oligomérisation, la polymérisation et la copolymérisation de l'éthylène. L'**appendice A** de cette thèse présente une revue générale de ces complexes. Ce travail fut réalisé dans le cadre du cours CHI8305 : Chimie Organométallique et est rédigé en anglais. Il est à noter que seules les publications académiques sont couvertes par ce travail de recherche, les brevets industriels ne sont pas inclus. De plus, ce travail couvre les publications parues jusqu'en 2010 inclusivement.

La section 1.3 de cette introduction résume les développements en matière de polymérisation catalytique de l'éthylène et de sa copolymérisation avec divers monomères polaires ou non. La catalyse Ziegler-Natta sera d'abord présentée puis la polymérisation catalytique par des metallocènes et par des catalyseurs à géométrie contrainte (CGC). Finalement les catalyseurs à base de métaux de transition de la droite du tableau périodique seront présentés.

1.3.1 Catalyse Ziegler-Natta

La polymérisation catalytique des oléfines a grandement simplifié la production de polyoléfines. En effet, jusqu'en 1953, l'éthylène n'était polymérisé que par des procédés radicalaires employant de hautes températures (150 – 280 °C) et pressions (1000 – 3000 atm). Le polymère formé était fortement branché avec une large distribution de la masse moléculaire. En 1953, Ziegler a découvert que l'éthylène pouvait être polymérisé à pression atmosphérique et température ambiante en présence d'alkyles métalliques et de sels de métaux de transition comme AlEt_3 et TiCl_4 [22]. L'année suivante, Natta a rapporté que la stéréospécificité du catalyseur peut être augmentée en utilisant des sels de métaux de transition de basse valence, comme le TiCl_3 et a démontré qu'il est possible de polymériser de façon catalytique des α -oléfines pour produire un polymère isotactique [23]. Bien que le procédé Ziegler-Natta soit largement utilisé, le mécanisme de cette polymérisation hétérogène demeure encore aujourd'hui incertain. Il est généralement accepté que cette polymérisation se fasse selon un mécanisme de Cossee-Arlman, aussi connu sous le nom de mécanisme coordination-insertion. La polymérisation par coordination-insertion réfère à une polymérisation réalisée par l'insertion migratoire d'un monomère coordonné dans un lien métal-alkyle via un état de transition à quatre membre dans le cas d'un monomère vinylique [24, 25]. Afin d'expliquer la stéréosélectivité observée lors de la polymérisation du propylène (isotacticité élevée), une réaction de « back-skip » a été proposée. Dans le contexte du présent travail, c'est-à-dire la polymérisation et la copolymérisation de l'éthylène, la stéréosélectivité

n'est pas pertinente et la présence (ou l'absence) de réaction « back-skip » ne sera plus discutée.

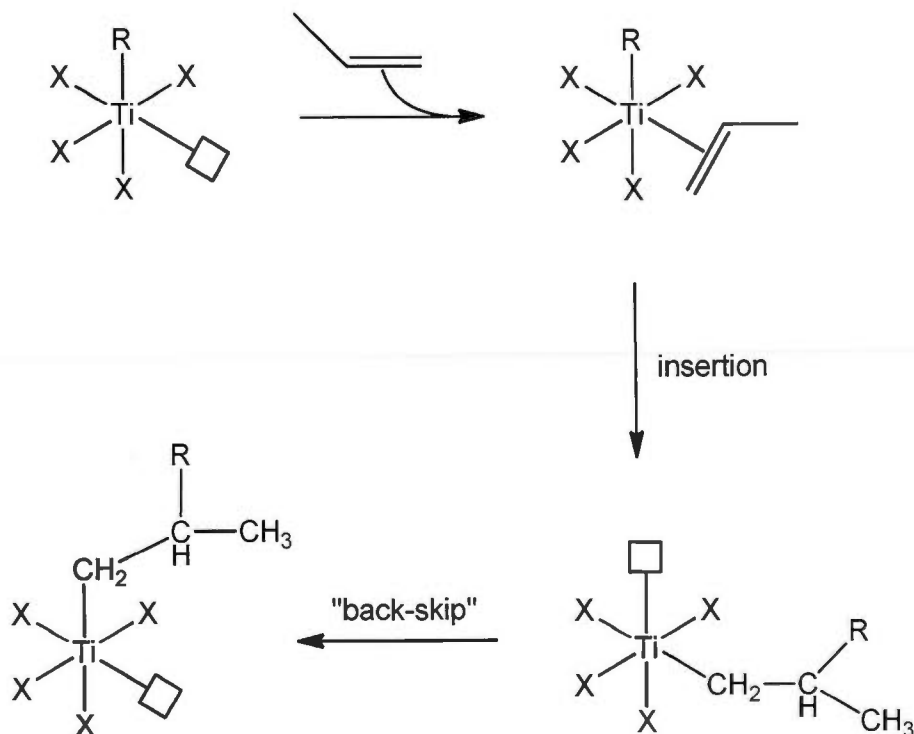


Figure 1.4 Mécanisme de Cossee-Arlman.

Le système de catalyse Ziegler-Natta est hétérogène et l'espèce active est une forme fibreuse de TiCl_3 qui est formée *in situ* à partir de TiCl_4 et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Du TiCl_3 préformé peut aussi être utilisé [26]. Une recette typique d'un catalyseur Ziegler-Natta contient le support (MgCl_2), la source de métal (i.e. TiCl_4), une ou deux bases de Lewis appelées bases de Lewis interne et externe (i.e. siloxanes, phthalates, piperidines) et un alkyle d'aluminium. Le MgCl_2 est un support efficace car le Mg et le Ti ont des tailles atomiques et des nombres de coordination similaires. Le rôle de l'alkyle d'aluminium est de nettoyer le réacteur, d'alkyler le catalyseur, de réduire le

Ti(IV) et il peut aussi agir comme agent de transfert de chaîne. Les bases de Lewis influencent fortement l'activité et la stéréospécificité du catalyseur [27].

La catalyse Ziegler-Natta a permis pour la première fois un contrôle stéréochimique lors des réactions de polymérisation. Un polymère avec une structure spécifique peut maintenant être produit en sélectionnant les bons catalyseurs et co-catalyseurs et des structures isotactique ou syndiotactique peuvent être obtenues.

1.3.2 Polymérisation catalytique par des métallocènes et par des catalyseurs à géométrie contrainte (CGC)

En 1980, Kaminsky a découvert que les métallocènes, comme le ZrCp_2Cl_2 , présentent une activité élevée pour la polymérisation de l'éthylène après avoir été activés au MAO : $[\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$ [28]. Les précatalyseurs de type métallocène sont des initiateurs à site unique, contrairement aux initiateurs multisites de type Ziegler-Natta, car chaque atome métallique possède le même environnement de coordination. Cela se traduit par des polymères avec de plus étroites distributions de masses molaires [29]. Il est aussi possible de préparer des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines de hautes masses molaires. En utilisant la catalyse métallocène, il est possible de préparer des polymères et copolymères de diverses stéréorégularités possédant des PDI de moins de 2. Par exemple, du polypropylène syndiotactique a été préparé en grande quantité avec un PDI ~ 2 et $M_w = 50\,000 - 800\,000$ g/mol [30]. Du polystyrène syndiotactique a aussi été préparé par catalyse métallocène avec des PDI variant entre 2 et 3,5 et des masses molaires variant entre 20 000 et 700 000 g/mol [31].

Un autre type de système catalytique actif pour la polymérisation des oléfines sont les catalyseurs à géométrie contrainte (CGC) dont la structure générale est présentée à la figure 1.5 [32]. Ils sont actifs pour l'incorporation d'oléfines

encombrées dans la chaîne de polyéthylène. Les CGC ont une structure ouverte ce qui rend le centre métallique facilement accessible à des monomères encombrés comme le norbornène.

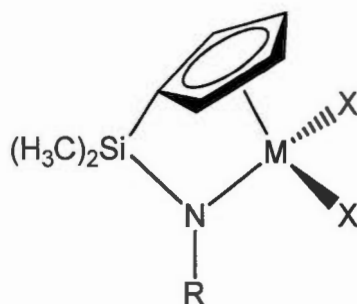


Figure 1.5 Structure générale des catalyseurs à géométrie contrainte ($M = \text{Ti, Zr}$; $X =$ halogène, $R = t\text{-butyle}$ ou aryle).

Après activation au MAO, le catalyseur $(\text{Me}_2\text{Si})(\text{Me}_4\text{Cp})(N\text{-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$ démontre une grande activité pour la copolymérisation catalytique de l'éthylène avec le norbornène [33]. Les catalyseurs à géométrie contrainte possèdent aussi la capacité de produire des branches de longues chaînes. La valeur moyenne de branches de longue chaîne pour l'homopolymérisation de l'éthylène varie entre 0,01 et 3 branches / 1000 carbones. Le mécanisme suggéré pour la formation de ces branches est la $\beta\text{-H}$ élimination de la chaîne de polymère. Ensuite le macromonomère peut être coordonné par le catalyseur puis réinséré dans la chaîne de polyéthylène [33].

1.3.3 Catalyseurs à base de métaux de transition de la droite du tableau périodique

De nombreux catalyseurs à base de nickel ont été développés pour l'oligomérisation et la polymérisation de l'éthylène. L'utilisation de complexes de nickel pour la polymérisation de l'éthylène remonte au début des années 1950 [34]. Les complexes de type nickel allyle sont entre autres reconnus pour leur activité [35]. Le procédé industriel SHOP (Shell Higher Olefin Process) est largement utilisé

commerciallement et permet de convertir l'éthylène en α -oléfines de masse plus élevées. Le complexe de nickel avec un ligand phosphine-oxygène de la figure 1.6 est entre autre utilisé pour le procédé SHOP [36].

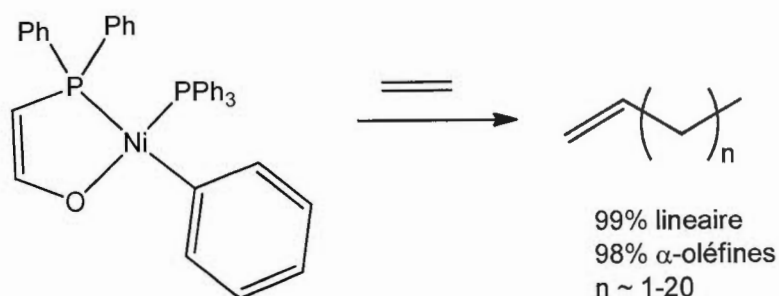


Figure 1.6 Exemple d'un complexe de nickel utilisé pour le procédé SHOP. Illustration tirée de Boffa *et al.* [34].

En 1985, Ostoja Starzewski *et al.* ont rapporté un complexe de nickel bis(ylide) ne comportant pas de ligand triphénylphosphine. Ce complexe permet de promouvoir la polymérisation de l'éthylène plutôt que son oligomérisation. Ce complexe est formé *in situ* selon la réaction présentée à la figure 1.7.

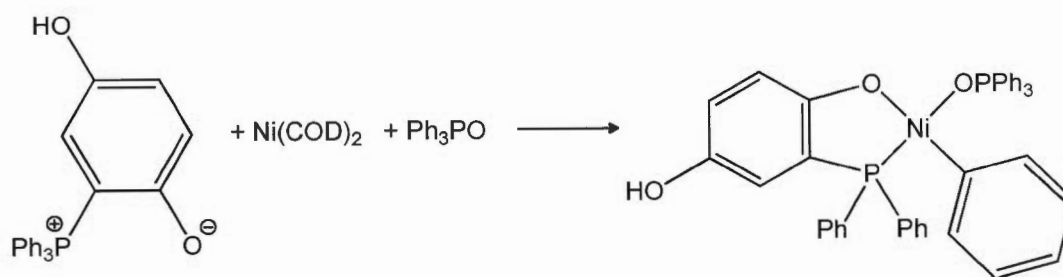


Figure 1.7 Synthèse *in situ* du complexe rapporté par Ostoja Starzewski *et al.* Illustration tirée de Boffa *et al.* [34].

En 1987, Klabunde *et al.* ont rapporté des complexes de Ni avec des ligands chélates phosphore-oxygène, $\text{Ph}_2\text{PCR}=\text{CRO}^-$ [37, 38]. Ces complexes sont efficaces pour catalyser l'homopolymérisation de l'éthylène, générant du polyéthylène de haute masse molaire. Ils peuvent aussi copolymériser l'éthylène avec des α -oléfinés et avec le CO. Si le ligand L est PPh_3 ou tout autre ligand phosphine, un cocatalyseur est nécessaire pour retirer ce ligand phosphine. Ce cocatalyseur peut être $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Rh}(\text{acac})-(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ou Me_3NO . Lorsque le ligand L est légèrement lié au centre métallique, comme dans le cas de la pyridine, ou encore lorsqu'il n'y a pas de ligand L et que le complexe est sous forme dimérique, le complexe seul devient alors un catalyseur actif sans nécessiter de cocatalyseur. Selon le solvant utilisé pour la réaction de polymérisation, ces complexes peuvent agir comme catalyseurs homogènes ou hétérogènes. Les polymérisations peuvent même être réalisées dans des solvants comme l'éthanol et l'acétone, mais les solvants hydrocarbonés donnent de meilleurs résultats.

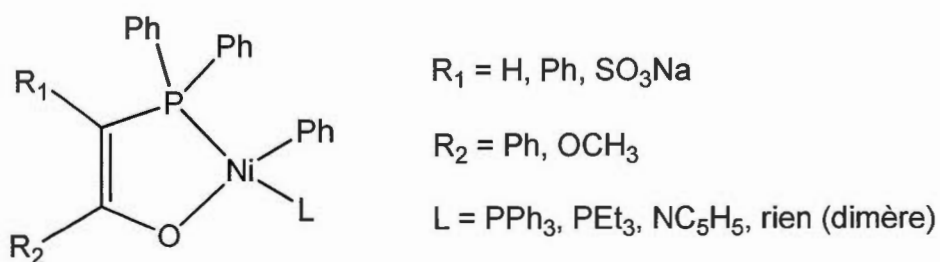


Figure 1.8 Complexes préparés par Klabunde *et al.* [37].

En 1998, le groupe de Grubbs a rapporté l'utilisation de complexes de nickel neutres avec des ligands salicylamide actifs pour la polymérisation de l'éthylène [39]. Un exemple de ces complexes est présenté à la figure 1.9. L'utilisation d'un activateur comme le $\text{Ni}(\text{COD})_2$ peut être nécessaire pour retirer la phosphine. Ces complexes génèrent du polyéthylène de haute masse molaire.

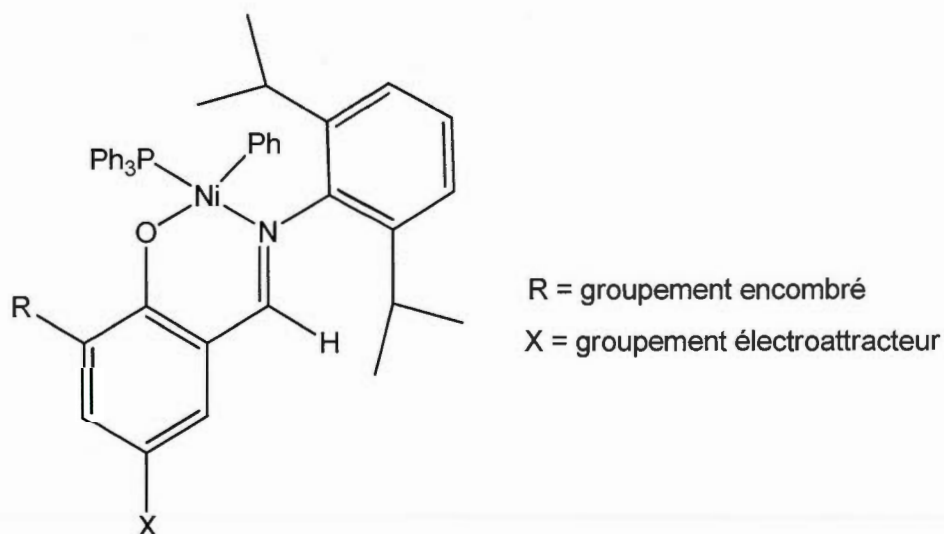


Figure 1.9 Exemple d'un complexe neutre de Ni(II) salicylaldimine rapporté par le groupe de Grubbs. Illustration tirée de Boffa *et al.* [34].

A la fin des années 1990, les groupes de recherche de Gibson et de Brookhart ont simultanément découvert des précatalyseurs de polymérisation à base de Fer et de Cobalt contenant un ligand bis(amino)pyridine [40-42]. Après activation au MAO, ces complexes sont très actifs pour la polymérisation de l'éthylène, générant un polymère linéaire de haute masse molaire ($> 500\,000$ g/mol). De plus ils présentent l'avantage de contenir des métaux dont le coût est très abordable. Cependant, ces catalyseurs ne permettent pas de copolymériser l'éthylène avec l'acrylate de méthyle [43].

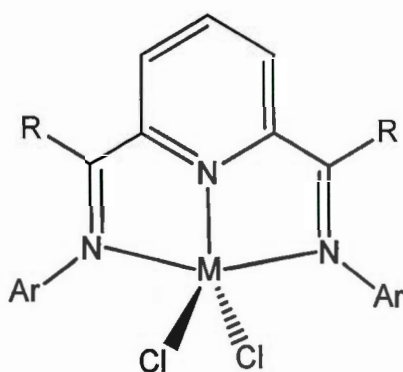


Figure 1.10 Structure des précatalyseurs à base de Fe(II) et de Co(II) contenant un ligand bis(amino)pyridine.

Pour faire suite à la découverte de ces catalyseurs de fer et de cobalt, le groupe de Brookhart a étudié les analogues de la seconde rangée à base de ruthénium [44]. L'excellente tolérance du ruthénium envers les groupements fonctionnels ainsi que sa faible sensibilité à l'humidité et à l'air dans les catalyseurs de métathèse d'oléfines font de ce métal un candidat très intéressant pour la mise au point de catalyseurs de polymérisation. De plus le coût de ce métal reste assez abordable comparativement à plusieurs autres métaux de transition. Le complexe développé par le groupe de Brookhart, le méthyle éthylène bis(imino)pyridine Ru avec comme contre ion le tetrakis[3,5-bis(trifluorométhyle)phényle]borate, ne montre cependant aucune activité pour l'insertion d'éthylène [44]. Par contre, après activation avec du MAO, le complexe très similaire bis(oxazoline)pyridine ("pybox") mis au point par Nomura *et al.* présente une faible activité ($0.5 - 2 \text{ g}_{\text{PE}} \text{ mmol}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) pour l'homopolymérisation de l'éthylène [45]. Le polyéthylène formé est très linéaire, aucune branche n'a été observée par RMN ^1H et ^{13}C dans le *o*-dichlorobenzène deutéré à 130 °C. Ce complexe présente aussi une faible activité pour la copolymérisation de l'éthylène et du 1-hexène (incorporation de 27 mol. %), mais n'homopolymérise pas le 1-hexène. Il est à noter que contrairement à ce complexe de

ruthénium, les catalyseurs de fer de Brookhart et Gibson incorporent très difficilement les α -oléfines [2].

Pour présenter une activité, le complexe (pybox)RuX₂(éthylène) doit être activé avec du MAO solide qui est préparé en séchant une solution commerciale de MAO sous vide afin de retirer le toluène et les traces de triméthylaluminium (AlMe₃) et de triisobutylaluminium (AlⁱBu₃) présentes dans la solution. Le rôle du MAO est de promouvoir la méthylation du métal ainsi que la dissociation d'un ou de plusieurs ligands halogénés [46]. Dans le cas du catalyseur de Nomura, ce processus d'initiation devrait donner lieu à un analogue structural (structure 2 de la figure 1.11) du complexe inactif de Brookhart 3.

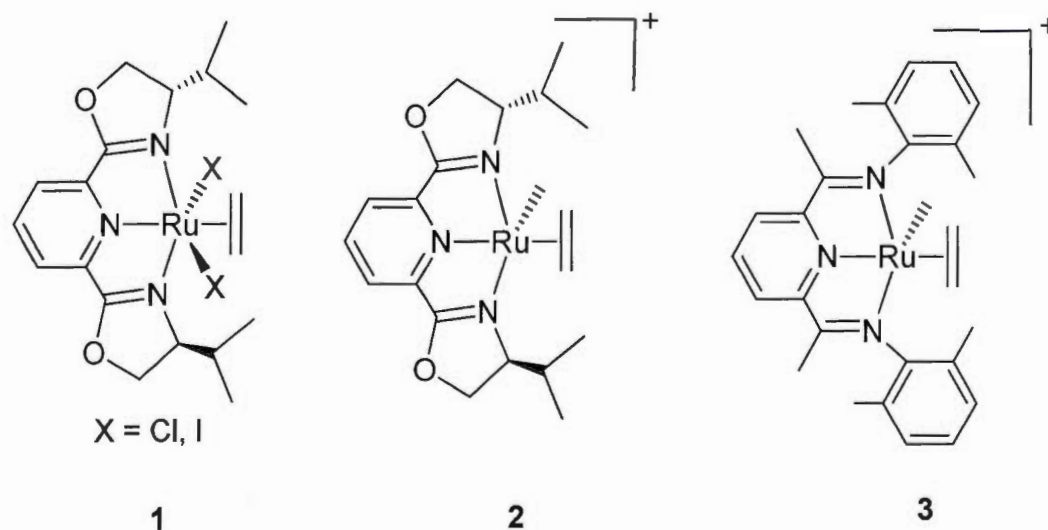
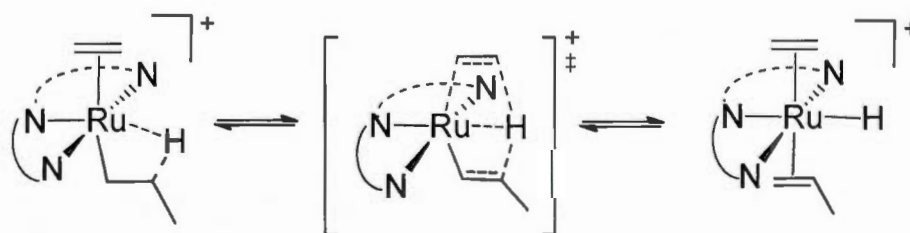


Figure 1.11 Le catalyseur de Nomura (1), le cation méthyle éthylène (2) possiblement généré après activation par le MAO de 1 et le complexe correspondant de Brookhart (3). Illustration adaptée de Heyndrickx *et al.* [47].

Une explication probable pour la grande différence entre les propriétés catalytiques du complexe de Brookhart et du catalyseur de Nomura viendrait peut-être du fait que le MAO joue plus qu'un simple rôle d'activateur. Certains avancent que le MAO est responsable de la réduction, l'ionisation, ainsi que la méthylation des précurseurs de catalyseurs de polymérisation. Un exemple similaire est celui du catalyseur Fe bis(imino)pyridine mentionné plus haut qui nécessite une activation par le MAO et pour lequel la nature exacte de l'espèce active a fait l'objet de nombreux débats. Il a été suggéré que la structure de l'espèce active puisse être dicationique [48, 49], monocationique [50-53], neutre [54, 55] ou encore anionique [56], avec les états d'oxydation correspondants qui sont respectivement Fe^{III} , Fe^{II} , Fe^{I} et Fe^0 . Cette grande variété d'états d'oxydation possibles est attribuable au fait que le ligand bis(imino)pyridine peut servir d'accepteur d'un ou de deux électrons [57-59]. La situation est d'autant plus compliquée par la formation de complexes bimétalliques Fe-Al suivant l'activation par le MAO [60-62]. D'autres possibilités impliquent l'alkylation du ligand bis(imino)pyridine à diverses positions [63-66], la protonation ou déprotonation [59] du ligand, sa dimérisation [67], ou encore une coordination bidentate du ligand [68]. De plus, la possibilité que l'espèce catalytique active générée après activation au MAO du catalyseur de Nomura ne soit pas la structure anticipée **2** n'est pas à exclure. Cette hypothèse est soutenue par le fait que ce catalyseur possède une faible activité ($0.5 - 2 \text{ g}_{\text{PE}} \text{ mmol}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) et produit du polyéthylène de haute masse molaire ($M_w = 2 \times 10^6 \text{ g/mol}$) [45]. Ces indications laissent croire que seule une fraction des centres métalliques de ruthénium sont actifs.

En 2010, le groupe de Jensen a tenté d'identifier l'espèce active du complexe de Nomura et d'élucider son mécanisme de polymérisation par modélisation moléculaire DFT [47]. Ils ont calculé les barrières d'insertion d'éthylène pour le complexe activé de Nomura (**2**) et le complexe méthyle – éthylène de Brookhart (**3**) selon un mécanisme de type Cossee-Arlman. Pour ce faire, ils ont étudié le mécanisme d'insertion de l'éthylène dans une liaison ruthénium – propyle pour les

complexes monocationiques **2** et **3**. Les valeurs obtenues sont très similaires et leur faible écart ne peut pas expliquer la différence entre la faible activité observée pour le complexe de Nomura et l'absence d'activité du complexe de Brookhart. Ils ont aussi calculé les barrières de transfert β -H au monomère et dans le cas du complexe de Nomura la valeur calculée (7,5 kcal/mol) est très faible par rapport à la barrière d'insertion qui est de 25,2 kcal/mol. Les réactions de transfert β -H sont les réactions de transfert les plus fréquentes lors des réactions de polymérisation d'oléfines catalysées par des métaux de transition de la droite du tableau périodique [69]. Lors de cette réaction, un hydrogène β est transféré de la chaîne alkyle en croissance à un monomère tel qu'illustré à la figure 1.12. La chaîne alkyle possède maintenant une fonction terminale oléfinique qui peut subir une isomérisation ou une décoordination. L'isomérisation conduit à la formation de branche alors que la décoordination termine la croissance de la chaîne de polymère. Selon un mécanisme classique de type Cossee-Arlman, une faible barrière de transfert β -H se refléterait par un polymère très branché et ayant une faible masse molaire. Le système catalytique de Nomura produit plutôt un polymère très linéaire et de masse molaire élevée [45]. En analysant les résultats de modélisation DFT qu'ils ont obtenus, le groupe de Jensen en est arrivé à la conclusion que l'activité du complexe de Nomura ne provient pas d'un complexe monocationique alkyle opérant selon un mécanisme de Cossee-Arlman.



$N^{\wedge}N^{\wedge}N$ = ligand bis(imino)pyridine ou pybox

Figure 1.12 Mécanisme de transfert β -H au monomère. Illustration adaptée de Heyndrickx *et al.*[47].

Tableau 1.2: Valeur des barrières calculées par DFT [47].

Mécanisme	Complexe de Nomura (2)	Complexe de Brookhart (3)
Barrière d'insertion (kcal/mol)	25,2	26,0
Barrière de transfert β -H (kcal/mol)	7,5	19,8

1.3.4 Copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des monomères polaires vinyliques

Les monomères polaires vinyliques comme l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, les halogénures vinyliques ainsi que les éthers vinyliques sont les principaux composés qui peuvent être utilisés pour la polymérisation de type coordination-insertion car ils sont disponibles en grande quantité et sont déjà largement utilisés dans l'industrie des polymères. Cependant, avant la fin des années 1990, toutes les études portant sur la polymérisation de type coordination-insertion n'utilisaient pas ces monomères polaires vinyliques. Les monomères étudiés étaient souvent des molécules dans lesquelles la fonction polaire était éloignée de la fonction oléfinique. Citons par exemple les catalyseurs de type [P-O]Ni utilisés pour le procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) qui peuvent copolymériser l'éthylène avec des monomères dans lesquels le groupement fonctionnel doit être séparé de la fonction oléfinique par au moins deux groupements méthyle [70, 71]. Ces catalyseurs peuvent tolérer des esters, des groupements triméthylsilylés (acides protégés), des substituants fluorés ainsi que des cétones. Cependant, l'acétate de vinyle et le méthacrylate de méthyle ne peuvent être insérés par ce catalyseur. Les complexes neutres de Ni(II) salicylaldimine de type [N-O]Ni rapportés par le groupe de Grubbs sont efficaces pour la copolymérisation de l'éthylène avec des norbornènes fonctionnalisés (avec des groupements $-C(O)CH_3$

ou -OH) [72], mais ces catalyseurs ne peuvent pas incorporer des monomères polaires vinyliques [73, 74].

Deux types majeurs de catalyseurs jouent un rôle important dans le domaine de la copolymérisation catalytique des monomères polaires vinyliques avec l'éthylène. Tout d'abord les complexes de palladium et de nickel avec des ligands α -diimine ainsi que les catalyseurs de palladium avec des ligands phosphine sulfonate. Les caractéristiques détaillées (synthèse, mécanisme de polymérisation) de ces deux familles de catalyseurs ont fait l'objet de deux articles de revue. Le premier fut publié en 2000 par le groupe de Brookhart et couvre les complexes de palladium et de nickel avec des ligands α -diimine [75], alors que le second fut publié en 2009 par le groupe de Nozaki et s'intéresse surtout aux catalyseurs de palladium avec des ligands phosphine sulfonate [7]. Par conséquent, ils ne seront que brièvement présentés dans cette introduction.

1.3.4.1 Complexes de palladium et de nickel avec des ligands α -diimine

Au milieu des années 1990, une importante avancée fut réalisée par le groupe de Brookhart qui a rapporté une série de catalyseurs cationiques à base de Ni(II) et de Pd(II) contenant des ligands α -diimine pour la polymérisation des oléfines (figure 1.13) [75]. Une des principales caractéristiques de ces catalyseurs est de produire des polymères branchés dû au mécanisme chain-walking (figure 1.14). Lors de la propagation de chaîne, l'intermédiaire β -agostique métal-alkyl (**A1**) peut subir une série d'éliminations β -H et se réinsérer dans le lien métal-hydrure de **A3** dans la direction opposée. Lorsque l'éthylène est inséré après cette isomérisation, une branche méthyle peut se former. De plus longues isomérisations introduiront de plus longues chaînes [7]. Une autre caractéristique de ces catalyseurs est de produire des polymères de hautes masses molaires car le transfert de chaîne est très lent pour ces complexes cationiques de α -diimines. Dans le cas du palladium, puisque l'échange

d'oléfines a lieu selon un mécanisme associatif, l'encombrement stérique sur la face axiale du plan carré de ces complexes est un critère déterminant pour retarder le transfert de chaîne [72]. Les catalyseurs de Pd(II) sont très actifs pour la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires vinyliques comme l'acrylate de méthyle, le méthyle vinyle cétone et les éthers de vinyle silylés pour former des copolymères très branchés [7]. Les groupements fonctionnels se retrouvent généralement aux extrémités des branches dû au mécanisme de chain-walking qui se manifeste après l'insertion de ces monomères polaires. La copolymérisation de l'éthylène avec l'acrylate de méthyle catalysée par des complexes de Ni α -diimine a aussi été rapportée, mais dans des conditions difficiles (100 – 120 °C, 35 – 70 atm) [76, 77].

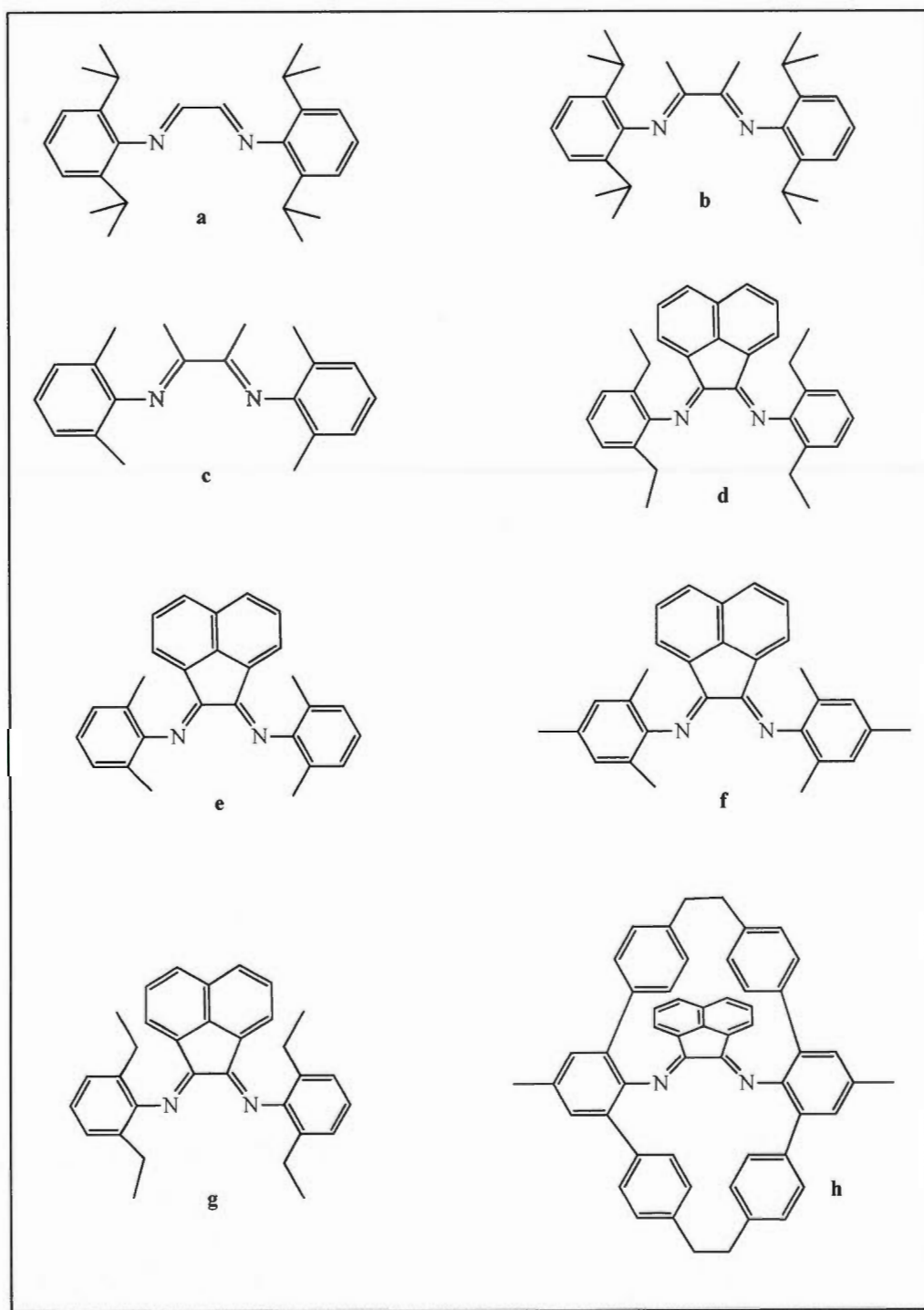


Figure 1.13 Structure des ligands α -diimines [7].

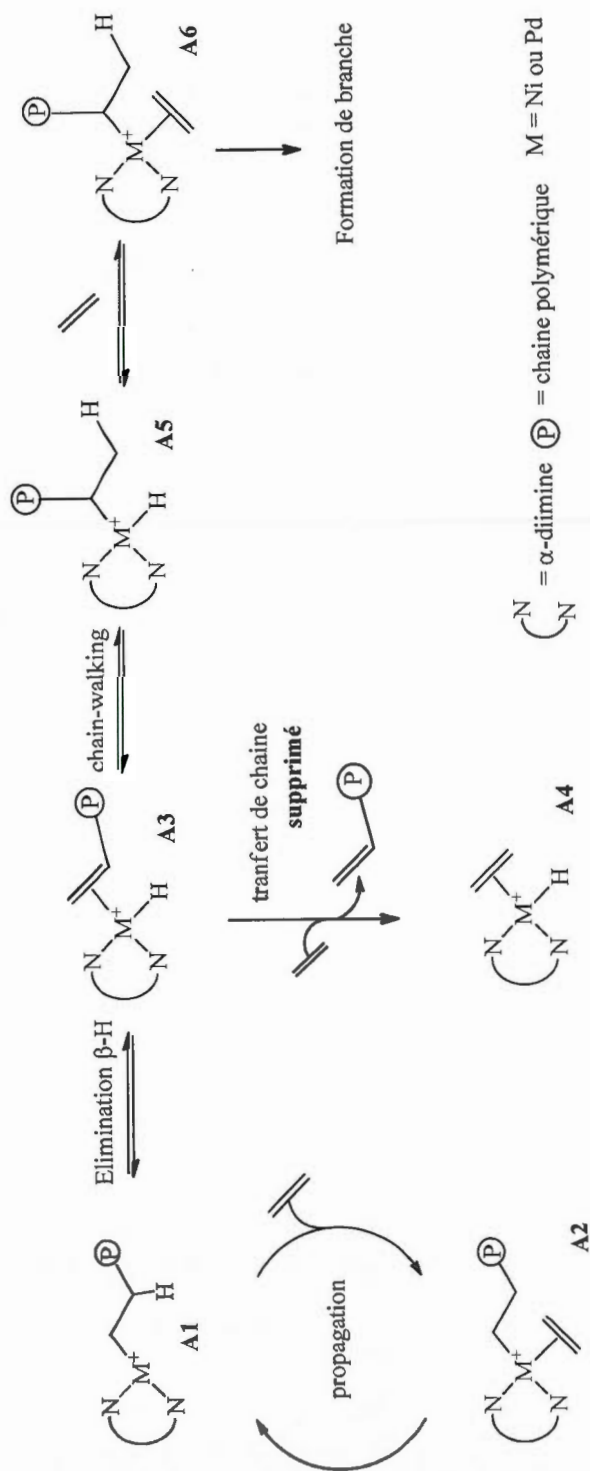


Figure 1.14 Mécanisme de polymérisation de l'éthylène et de formation de branche pour les catalyseurs de Pd et Ni avec des ligands α -diimine. Illustration adaptée de Nakamura *et al.* [7].

1.3.4.2 Complexes de palladium et de nickel avec des ligands phosphine d'aryle sulfonate

Les phosphines comportant des substituants aromatiques sulfonés comme $P(C_6H_4\text{-}m\text{-SO}_3Na)_3$ sont utilisées depuis longtemps en synthèse organique car elles présentent l'avantage d'être solubles en milieu aqueux. Cette particularité leur permet d'être appliquées pour des réactions de catalyse dans des systèmes biphasiques, tant au niveau académique qu'à l'échelle industrielle [78]. L'utilisation de leurs analogues ortho substitués est cependant beaucoup plus limitée [7].

En 1987, Murray de la compagnie Union Carbide Corp. a utilisé pour la première fois des complexes à base de métaux de transition de la droite du tableau périodique comportant un ligand phosphine sulfonate pour l'oligomérisation de l'éthylène [79]. Depuis 1988, des chercheurs de plusieurs compagnies de chimie ont publiés des brevets concernant des procédés de polymérisation impliquant des ligands phosphine sulfonate [80-85].

En 2002, le groupe de Drent a rapporté un système catalytique généré *in situ* contenant un ligand anionique phosphine sulfonate (ligand 2 de la figure 1.15). En présence d'une source de palladium comme $PdOAc_2$ ou $Pd(dba)_2$, ce système est actif pour la polymérisation de l'éthylène et sa copolymérisation avec le CO ou des acrylates, produisant des polymères très linéaires [86, 87]. Les catalyseurs à base de phosphines sulfonées ont par la suite été très étudiés (figure 1.16). À la suite de cette découverte de nombreux complexes de palladium à base de ligands phosphine d'aryle sulfonate ont été synthétisés par plusieurs groupes de recherche. Le premier catalyseur fut isolé par le groupe de Rieger en 2005 et utilisé pour la copolymérisation de l'éthylène avec le CO [88]. En 2006, le groupe de Nozaki a publié une version anionique du même catalyseur et l'a appliqué à la copolymérisation de l'éthylène et de l'acrylate de méthyle [89]. En 2007, le groupe

de Claverie en collaboration avec la compagnie Rohm and Haas a publié des complexes neutres (ligands **2** et **9**) de palladium actifs pour l'homopolymérisation de l'éthylène ainsi que sa copolymérisation avec des acrylates (MA, BA et BnA) et le norbornène [90]. Une des principales caractéristiques des catalyseurs de polymérisation de palladium avec un ligand phosphine sulfonate est la capacité de produire du polyéthylène linéaire sans activateur ou contre ion. Sous des conditions de réaction classique, l'activité observée varie entre $10^{-1} - 10^2 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ et le polymère formé possède des masses molaires variant entre $10^3 - 10^5 \text{ g/mol}$ et présente une structure hautement linéaire avec moins de 1-10 branches par 1000 carbones. Le catalyseur le plus actif pour l'homopolymérisation de l'éthylène est le complexe de palladium avec le ligand 2-[bis(2',6'-dimethoxy-biphenyl-2-yl)phosphanyl]benzene-sulfonate (**9**) avec une activité maximale rapportée de $98,5 \text{ g mmol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ et 227 000 de masse molaire (M_n) [90]. De nombreux ligands phosphine d'aryle sulfonate ont été rapportés dans la littérature et sont présentés à la figure 1.15. La synthèse générale de ces ligands y est aussi présentée. Selon les pKa respectifs de ArSO_3H (~ -3) [91] et $\text{Ar}_3\text{P}^+\text{H}$ ($\leq 2,7$) [92], le proton devrait se trouver sur l'atome de phosphore plutôt que sur l'atome d'oxygène. Ces ligands sont donc zwitterioniques. En fait, le couplage P-H peut être observé dans le spectre RMN ^{31}P de certains ligands [88, 93, 94]. Les complexes de palladium comportant des ligands phosphine sulfonate peuvent être préparés à partir de précurseurs de palladium comme le $\text{PdMeCl}(\text{cod})$ ($\text{cod} = 1,5\text{-cyclooctadiène}$) [89] et le $\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$ ($\text{tmeda} = N,N,N',N' \text{-- tetraméthyleéthylènediamine}$) [95].

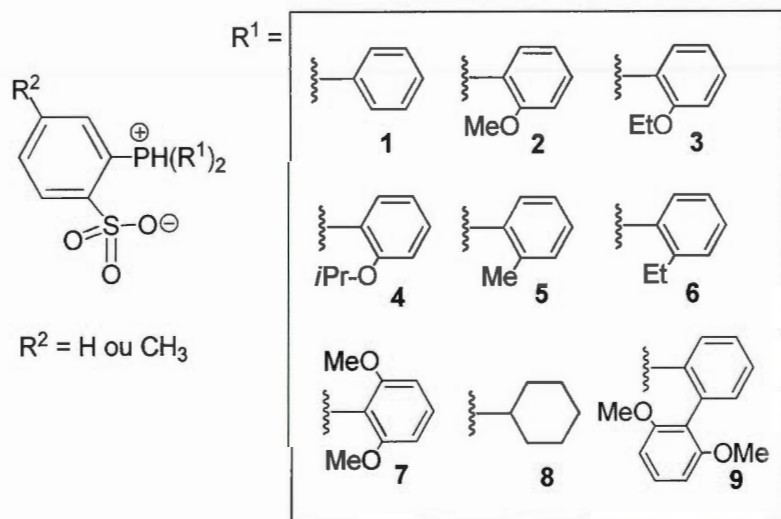
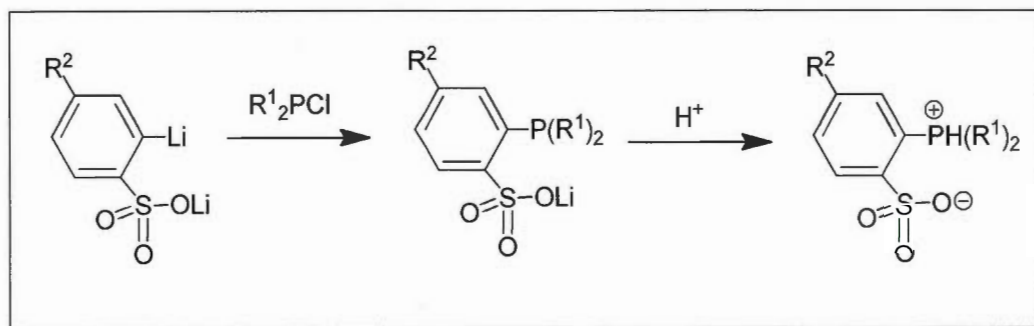
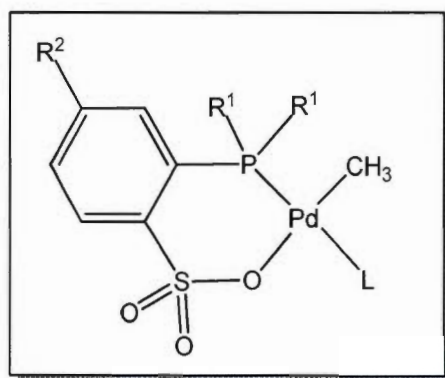


Figure 1.15 Série de ligand phosphine d'aryle et d'alkyle sulfonate rapporté dans la littérature ainsi que leur synthèse générale.



L = pyridine, 2,6-lutidine, dmsO, tmeda, PPh₃, rien (dimère), 4-(non-5-yl)pyridine

Figure 1.16 Structure des catalyseurs de palladium avec un ligand phosphine d'aryle et d'alkyle sulfonate rapportés dans la littérature.

L'influence du ligand labile L sur l'activité catalytique des ces catalyseurs de palladium comportant un ligand phosphine sulfonate n'a pas fait l'objet d'une étude détaillée. Cependant, il est maintenant bien connu que l'activité augmente lorsque le caractère donneur du ligand L diminue. L'ordre observé est donc : pyridine [90] < lutidine [96] < DMSO [97] ~ rien [95, 98] (forme dimérique dans laquelle l'atome de palladium est lié à la paire libre d'un oxygène du second groupement sulfonate tel qu'illustré à la figure 1.17). Les complexes comportant un ligand dmso sont cependant difficiles à isoler dû à la faible volatilité du dmso. Les complexes dimériques peuvent être préparés par réaction d'abstraction de la pyridine à l'aide de B(C₆F₅)₃. [95] Cependant, ces complexes présentent une très faible solubilité ce qui limite leur activité. Par exemple, Guironnet *et al.* ont rapporté que dans une expérience typique de polymérisation de l'éthylène (80 °C, 5 atm éthylène, 30 minutes de réaction), l'activité moyenne observée avec le complexe dimérique est environ 1,5 fois plus faible que celle du complexe dmso. [98] Claverie *et al.* ont aussi démontré que sous des conditions typiques de polymérisation (T = 85 °C, P = 10 – 20 atm, cat = 86 µmol/L), la proportion de catalyseur lié à la pyridine par rapport

au catalyseur lié à l'éthylène est d'environ 98:2. L'abstraction complète de la pyridine se refléterait donc par une augmentation de l'activité d'un facteur de 50 tout au plus [99].

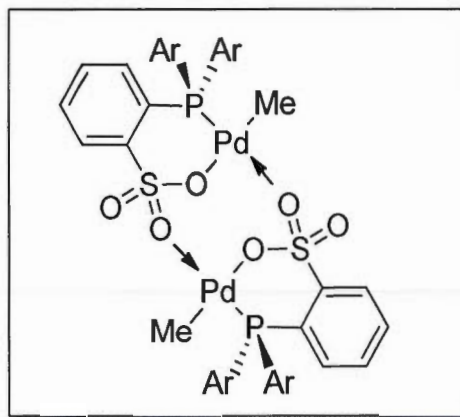


Figure 1.17 Structure générale d'un complexe palladium phosphine sulfonate sous forme dimérique.

Le mécanisme de polymérisation de l'éthylène par les complexes Pd phosphine sulfonate fut d'abord étudié théoriquement par Ziegler [100], puis par le groupe de Nozaki [101] qui a fait des études DFT en parallèle avec des observations expérimentales afin de clarifier le mécanisme (figure 1.20). Les principales conclusions de ces travaux seront résumées ici.

Le ligand phosphine sulfonate étant asymétrique, le complexe métallique plan carré résultant peut posséder une géométrie *cis* ou *trans*. L'isomère pour lequel le groupe alkyle est situé en position *cis* du phosphore est décrit comme étant l'isomère *cis*. Il a été confirmé par des analyses cristallographiques rayons-X que cet isomère *cis* est le plus stable [88-90, 95, 96, 101-103]. Cela est attribuable à la forte influence *trans* de l'atome de phosphore qui ne favorise pas l'existence d'une chaîne alkyle en *trans* de lui même. Cependant, des études DFT [101] ont démontré que l'insertion

d'éthylène se fait plus facilement avec une barrière plus faible à partir de l'isomère trans **B2**. Dans ce cas, l'effet trans important du phosphore favorise la migration de la chaîne alkyle, facilitant ainsi l'insertion migratoire de l'éthylène (figure 1.20). De façon similaire, l'élimination β -H se fait préférentiellement à partir de l'isomère trans. Ces études DFT suggèrent aussi que l'isomérisation *cis/trans* se fasse selon une pseudorotation de Berry. Dans ce mécanisme, un second oxygène du groupement sulfonate est impliqué dans l'isomérisation en tant que ligand associatif tel qu'illustré à la figure 1.18.

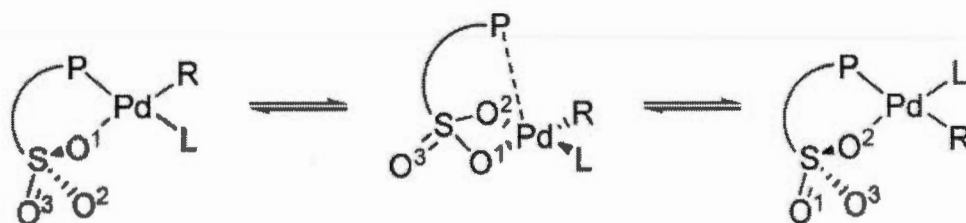


Figure 1.18 Isomérisation *cis/trans* des complexes de palladium phosphine sulfonate selon la pseudorotation de Berry. Illustration tirée de Noda *et al.* [101].

Les auteurs concluent que les complexes de palladium avec des ligands phosphine sulfonate produisent du polyéthylène linéaire car l'élimination β -H est supprimée sous une pression d'éthylène. Le système catalytique peut cependant induire de l'élimination β -H en l'absence d'éthylène. Ces complexes se sont avérés efficaces pour la copolymérisation de l'éthylène avec divers comonomères tels que les acrylates [86, 89, 90, 102], l'acétate de vinyle [93], le fluorure de vinyle [104], les éthers vinyliques [105], les cétones vinyliques [106], le *N*-vinyl-2-pyrrolidinone [107], les acrylamides [107], l'acrylonitrile [96, 108], des sulfones vinyliques [109] ainsi que des dérivés fonctionnalisés du norbornène [110]. Ces catalyseurs de palladium peuvent aussi copolymériser l'éthylène et le CO d'une façon non-alternée

[87, 88, 103, 111]. Ces catalyseurs sont aussi efficaces pour copolymériser le CO avec l'acétate de vinyle [112] et l'acrylate de méthyle [113].

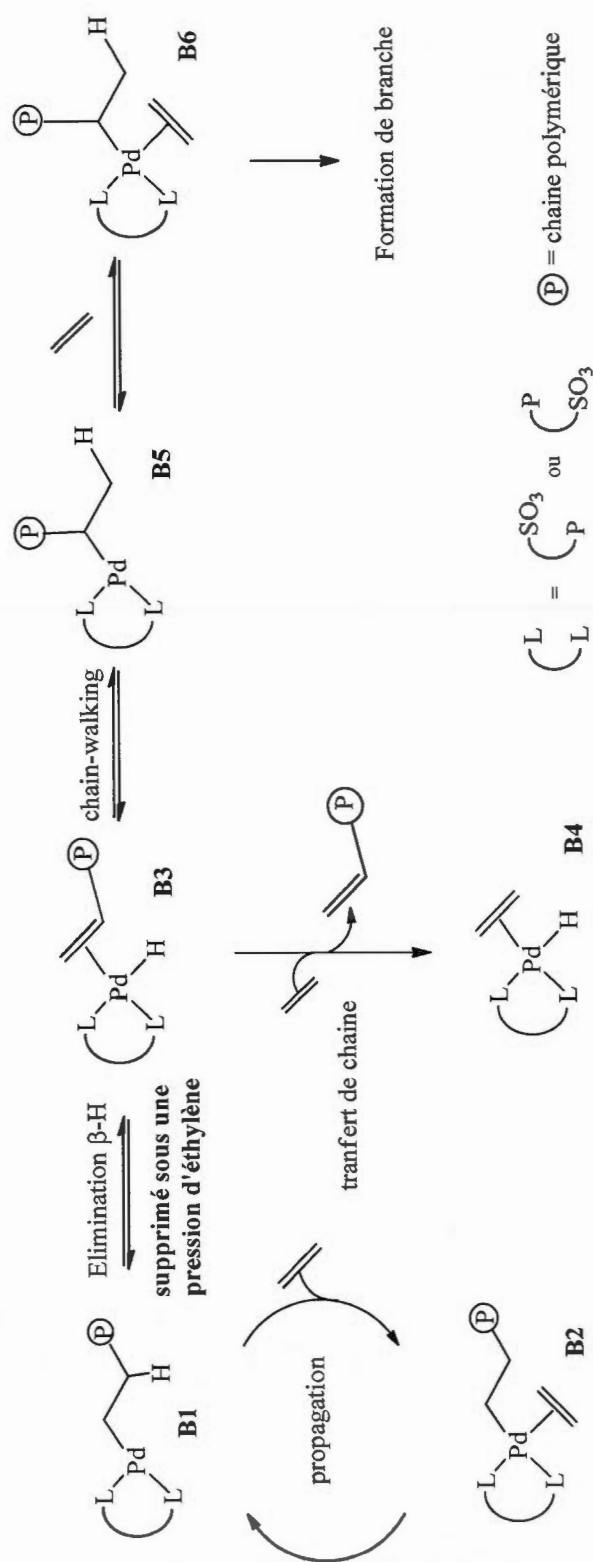


Figure 1.19 Mécanisme de polymérisation de l'éthylène et formation de polyéthylène linéaire avec des complexes de palladium phosphine sulfonate. Illustration adaptée de Nakamura *et al.* [7].

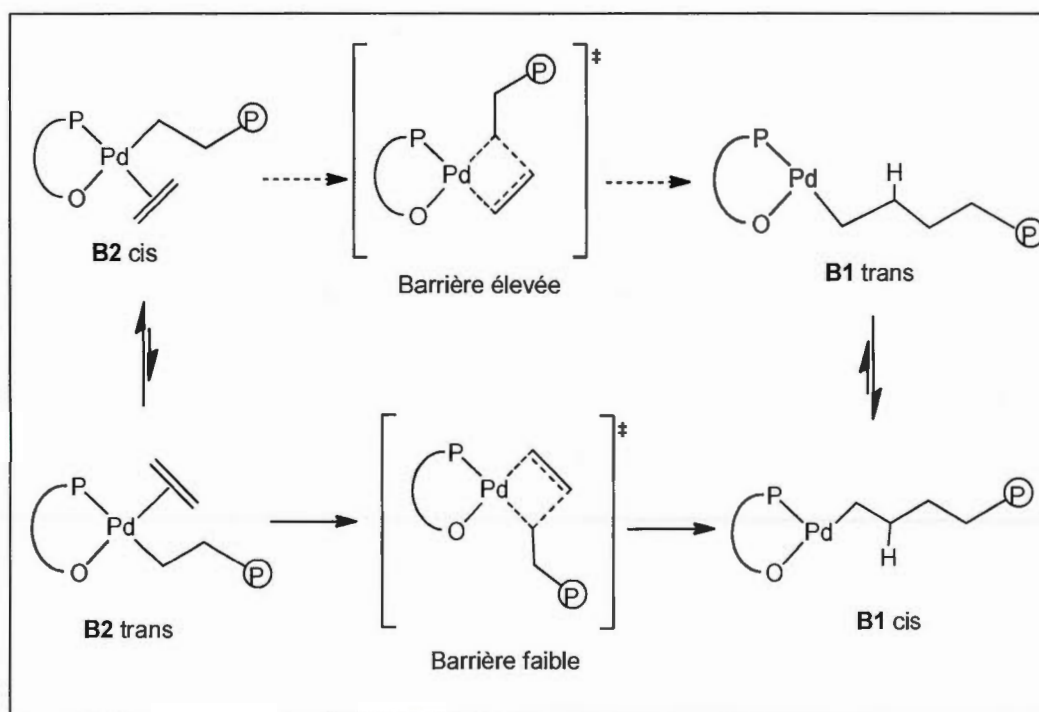


Figure 1.20 Insertion de l'éthylène par des complexes de palladium phosphine sulfonate. Illustration adaptée de Nakamura *et al.* [7].

Des complexes de nickel avec des ligands phosphine sulfonate ont aussi été préparés et utilisés pour l'homopolymérisation de l'éthylène. Ils génèrent du polyéthylène linéaire (1-18 branches / 1000 C) [97, 114-116]. Cependant, jusqu'à présent aucun de ces complexes ne s'est avéré actif pour la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires.

1.4 Les ligands phosphines

Les phosphines tertiaires sont les ligands les plus fréquemment utilisés pour la préparation de complexes organométalliques à base de métaux de transition. Le nombre de ces complexes est immense et le sujet a fait l'objet de nombreuses revues.[117, 118] Le pouvoir de coordination des phosphines est principalement associé à la paire d'électrons libres sur l'atome de phosphore qui peut être partagée avec l'atome métallique. L'une des principales raisons de la popularité des ligands phosphines est qu'ils peuvent stabiliser plusieurs états d'oxydation des métaux de transition. De plus, les complexes formés sont généralement non ioniques et solubles dans les solvants organiques, contrairement aux complexes sous forme de sels formés par les ligands amines.

Les propriétés des ligands phosphines PR_3 peuvent varier grandement selon la nature des substituants organiques R. Les phosphines peuvent présenter une large gamme de propriétés stériques et électroniques. Les exemples incluent la plus petite des phosphines, PH_3 et la phosphine très encombrée $P(Mes)$ ainsi que les phosphines au caractère principalement σ -donneur comme PMe_3 et les phosphines avec un caractère π -acide comme PF_3 . Les phosphines sont largement utilisées comme ligands en catalyse homogène et la possibilité d'en modifier les substituants est utilisée pour ajuster les activités et les sélectivités des catalyseurs.

1.4.1 La spectroscopie RMN ^{31}P

Le noyau ^{31}P possède un spin $I = \frac{1}{2}$ et une abondance naturelle de 100%. Un spectre RMN ^{31}P de routine peut être réalisé en quelques minutes même avec des quantités relativement faibles de produit. C'est donc un outil de caractérisation très

utile pour l'étude des complexes organométalliques. Le sujet a fait l'objet de plusieurs publications scientifiques de revue [119, 120].

Le déplacement chimique du phosphore dépend de plusieurs paramètres et la théorie sous-jacente n'est pas encore très bien comprise [121]. Les phosphines primaires (CPH_2) présentent des déplacements chimiques variant entre -170 et -70 ppm, dans le cas des phosphines secondaires (C_2PH) les déplacements chimiques se situent entre -100 et 20 ppm alors que les phosphines tertiaires (PC_3) présentent des déplacements chimiques variant entre -70 et 70 ppm. Pour la série de phosphines tertiaires PMe_3 , PEt_3 , P^nPr_3 , P^nBu_3 et P^iBu_3 , un décalage continu vers le champ faible serait attendu au fur et à mesure que la longueur de la chaîne alkyle augmente. La dernière phosphine de la série, P^iBu_3 , devrait aussi présenter une contribution additionnelle reliée à l'effet stérique. Cependant, les valeurs de déplacement chimique observées sont les suivantes: $\delta_p = -62$ ppm, $\delta_p = -20$ ppm, $\delta_p = -33$ ppm, $\delta_p = -33$ ppm, $\delta_p = 63$ ppm, telles que représentées à la figure 1.21. Entre PEt_3 et P^nPr_3 , la différence de déplacement chimique est de $\Delta\delta = -13$ ppm vers le champ fort et non pas vers le champ faible tel qu'attendu. De plus, il n'y a pas de différence de déplacement chimique entre P^nPr_3 et P^nBu_3 ($\Delta\delta = 0$ ppm). La dernière valeur, pour la phosphine P^iBu_3 présente une différence de $\Delta\delta = 83$ ppm par rapport à PEt_3 et se trouve donc dans la région attendue si la différence de $\Delta\delta = 42$ ppm entre PMe_3 and PEt_3 est considérée comme étant valide. Il est à noter que la référence standard utilisée en spectroscopie RMN ^{31}P est du H_3PO_4 externe, ce qui signifie qu'une ampoule scellée contenant une solution aqueuse de H_3PO_4 85% est submergée dans un tube RMN contenant du D_2O . Le déplacement chimique en RMN ^{31}P est mesuré puis utilisé comme référence par le logiciel.

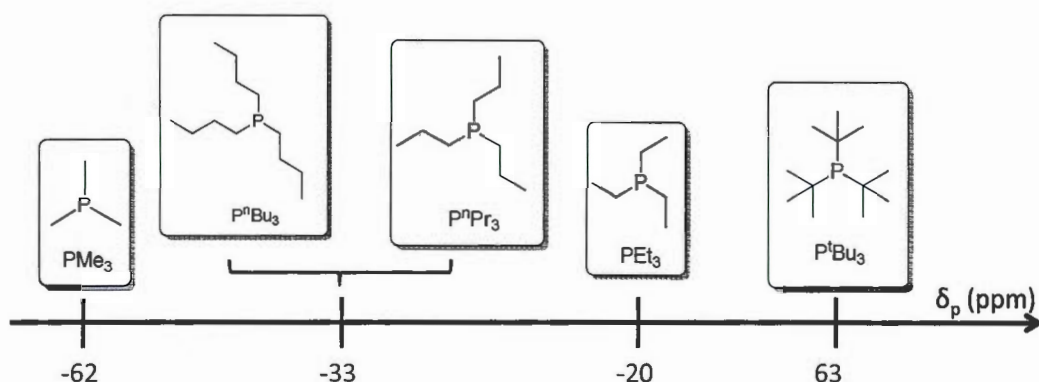


Figure 1.21 Déplacement chimique en RMN ^{31}P de diverses phosphines tertiaires.

La résonance du phosphore est décalée à champ faible avec l'ajout de substituants alkyles alors que le remplacement de substituants alkyles par des substituants phényles décalera la résonance du phosphore à plus haut champ. PPh_3 possède un déplacement chimique $\delta_p = -6$ ppm alors que PCy_3 a un déplacement chimique de $\delta_p = 9$ ppm. Les déplacements chimiques du phosphore sont aussi influencés par des variations dans l'angle de cône de Tolman [122]. Alors que la spectroscopie RMN du proton et du carbone est gouvernée majoritairement par les contributions de liens σ et de liens π bien définis, l'influence des liens π sur le déplacement chimique des signaux de phosphore est beaucoup plus fréquente et importante. Il n'existe pas de formule empirique simple pour décrire l'environnement chimique des atomes de phosphore, rendant la possibilité d'un calcul quantitatif très complexe et souvent impraticable. La plupart des calculs théoriques de déplacement chimique du phosphore prennent plusieurs jours, demandent beaucoup de ressources financières et instrumentales et les résultats obtenus ne sont souvent pas précis. [122]

1.4.2 Propriétés stériques des ligands phosphines

Les propriétés liantes des phosphines tertiaires dépendent d'effets stériques et électroniques. L'encombrement stérique est la propriété structurale la plus influente. Lorsqu'elles sont liées à un centre métallique, les phosphines encombrées déforment la géométrie des ligands avoisinants, causent des déviations de la sphère de coordination idéale et facilitent souvent la dissociation du complexe. Les effets stériques dominent souvent les réactions impliquant la liaison de deux phosphines tertiaires ou plus sur un centre métallique. Lorsque deux ligands phosphines encombrés sont présents sur un seul métal, ils ont tendance à se positionner *trans* l'un par rapport à l'autre.

La relation entre la structure des phosphines et leur réactivité dépend à la fois des facteurs stériques et électroniques et la séparation de ces effets n'est pas une tâche triviale. Une variété de procédures ont été développées pour déterminer la taille stérique d'un ligand. Tolman a introduit l'angle de cône comme mesure de l'encombrement stérique. L'angle de cône est défini comme étant l'angle du sommet d'un cône cylindrique qui origine à 2.28 Å du centre de l'atome de phosphore et dont les côtés touchent tout juste la surface de van der Waals des atomes extérieurs des substituants organiques [123]. Le concept d'angle de cône ne tient cependant pas compte de la variation de la demande stérique en fonction de l'orientation du ligand par rapport au lien M-P ou de la possibilité que deux ligands se chevauchent.

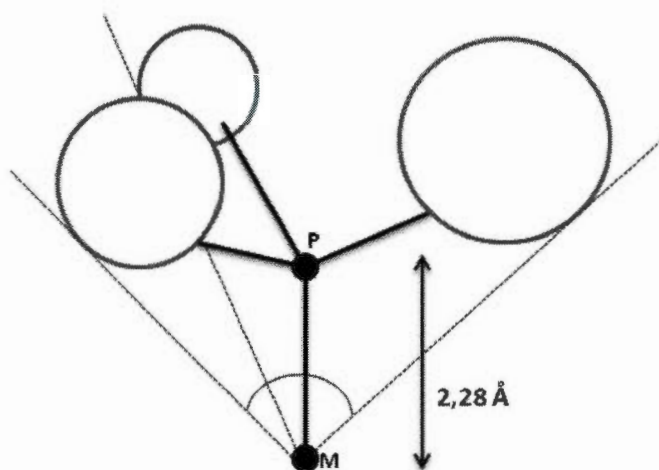
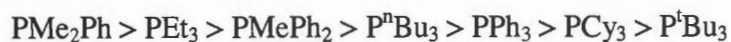


Figure 1.22 Représentation de l'angle de cône de Tolman.

La conformation des substituants dans la plupart des phosphines n'est pas fixe, mais flexible à cause des degrés de liberté de rotation associés aux substituants et des rotations autour du lien P-X. Un degré de liberté supplémentaire provient de la rotation autour du lien M-P. Des calculs de mécanique moléculaire (MM2) effectués sur la conformation des phosphines ont démontré que la moyenne des angles de cône donne la meilleure représentation de la taille des ligands [124].

La réactivité relative d'une série de phosphines a été étudiée par le déplacement de la 5-aminoquinoline (5-AQ) dans le complexe *cis*-[PtPh₂(CO)(5-AQ)]. L'ordre de réactivité observé est le suivant [125]:



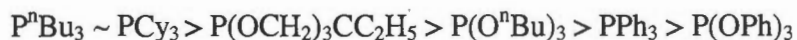
Les différences entre les constantes de vitesse varient de 5 ordres de grandeurs démontrant que la réactivité des phosphines est grandement affectée par les substituants liés à l'atome de phosphore.

1.4.3 Propriétés électroniques des ligands phosphines

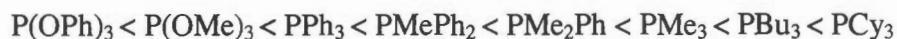
Les effets électroniques des phosphines dépendent de la nature des substituants sur l'atome de phosphore. La capacité de coordination de différentes phosphines de type PR_3 a été étudiée à l'aide de réactions pour lesquelles les effets stériques ne sont pas significatifs. En utilisant la spectroscopie UV-VIS, la constante d'équilibre K de la réaction suivante a été calculée pour une série de phosphines.



K diminue selon l'ordre suivant: [126]



Cette série suit le degré de basicité des ligands phosphines, suggérant que la liaison σ est un élément déterminant de la force de la liaison métal-phosphore. La basicité de Brønsted des composés de phosphore (III) est souvent utilisée comme mesure des propriétés σ donneurs des ligands. Les valeurs de pK_a pour R_3PH^+ augmentent selon la série suivante: [127]



Tolman a utilisé la fréquence de l'élongation A_1 du carbonyle en infrarouge dans $[\text{Ni(CO)}_3(\text{PR}_3)]$ pour estimer les propriétés électroniques de diverses phosphines tertiaires. Ces complexes ont été obtenus par réaction de $[\text{Ni(CO)}_4]$ en présence d'un équivalent de PR_3 . Les fréquences d'élongation ont été déterminées pour plusieurs phosphines et augmentent selon l'électronégativité des substituants organiques : [123]



Le groupe de Mingos a préparé une série de phosphines polyaromatiques étroitement liées en variant le nombre de cycles aromatiques [128]. Des substituants phényle (Ph), naphthyle (Np), anthracényle (An), et phénanthrényle (Pa) ont entre autres été utilisés. Afin d'obtenir des informations sur le caractère donneur relatif de ces phosphines, ils ont étudié leurs spectres photoélectroniques. Le tableau 1.3 présente les énergies d'ionisation de l'orbitale moléculaire associée à la paire d'électrons libres de la phosphine. Les énergies d'ionisation diminuent selon l'ordre PPh_3 , PNpPh_2 , PNp_2Ph , PNp_3 , ce qui indique que les phosphines deviennent de meilleurs donneurs lorsque le nombre de groupes Np augmente. L'ajout d'un groupe An diminue plus l'énergie d'ionisation de la paire d'électrons libres que l'ajout d'un groupe Np. Une diminution d'énergie selon PPh_3 , PAnPh_2 , PAn_3 est aussi observée. L'introduction d'un groupe Pa a encore plus d'effet et l'énergie de PPaPh_2 est inférieure à PNpPh_2 et PAnPh_2 . De façon générale, il est possible de conclure que pour ces phosphines polyaromatiques, l'énergie d'ionisation de la paire d'électrons libres diminue avec l'encombrement stérique des substituants augmentant ainsi le caractère donneur des phosphines envers un centre métallique. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la répulsion stérique entre les substituants aromatiques ce qui entraîne une ouverture de l'angle Ar-P-Ar. L'orbitale contenant la paire d'électrons libres a alors plus de caractère p et possède une énergie plus élevée.

Tableau 1.3 : Énergie d'ionisation (EI) de la paire d'électrons libres des phosphines polyaromatiques [128].

PR_3	EI (eV)	PR_3	EI (eV)	PR_3	EI (eV)
PPh_3	7,81				
PNpPh_2	7,67	PAnPh_2	7,64	PPaPh_2	7,54
PNp_2Ph	7,50				
PNp_3	7,46	PAn_3	6,90		

1.5 Mise en contexte et perspectives

Comme il a été présenté dans cette introduction, l'incorporation de monomères polaires dans la chaîne de polyéthylène est une façon efficace de synthétiser de nouveaux matériaux polymériques possédant des propriétés de surface innovantes. La copolymérisation catalytique est le meilleur outil pour préparer ces copolymères, puisqu'elle permet d'obtenir du polyéthylène linéaire fonctionnalisé en une seule étape. Cependant, il n'existe actuellement pas de système catalytique possédant une activité élevée, une bonne tolérance aux groupements fonctionnalisés ainsi que la capacité de copolymériser l'éthylène avec des monomères polaires. Les techniques consistant à introduire une longue chaîne aliphatique entre la liaison double et la fonction polaire ou à introduire de l'encombrement stérique autour de la fonction polaire pour la "masquer" ne peuvent pas être considérées comme des alternatives viables. Les catalyseurs cationiques de Pd(II) contenant des ligands α -diimines génèrent des copolymères très branchés dans lesquels les fonctions polaires se retrouvent en fin de chaîne seulement. Les catalyseurs de palladium avec des ligands phosphines sulfonate sont les candidats les plus prometteurs puisqu'ils permettent de copolymériser l'éthylène avec de nombreux monomères polaires. Les activités catalytiques actuelles de ces composés ne sont cependant pas suffisantes pour une application industrielle. L'amélioration de ces catalyseurs représente donc un défi à relever. De plus, les catalyseurs les plus actifs sont à base de palladium, un métal très coûteux. Le remplacement du palladium par d'autres métaux plus abordables comme le fer, le ruthénium ou le cobalt est un autre défi.

Lorsque j'ai débuté ce projet de recherche en mai 2007, la littérature ne contenait que très peu de publications concernant la copolymérisation catalytique de l'éthylène avec des monomères polaires [7]. Le sujet est cependant rapidement devenu populaire et aujourd'hui plusieurs groupes de recherche s'y intéressent. Comme il a été présenté plus haut, de nombreux catalyseurs de palladium avec des

ligands phosphines sulfonate ont été synthétisés en variant la nature des substituants et du ligand labile. Cependant, à ce jour, aucune relation structure-activité claire n'a été formulée pour décrire le comportement de ces catalyseurs de polymérisation.

Le projet de recherche présenté dans cette thèse concerne la synthèse et la caractérisation de complexes organométalliques contenant des ligands phosphines tertiaires bidentates. L'un des objectifs principaux du projet est d'établir des relations entre la structure des catalyseurs et leur comportement lors des réactions de polymérisation et de copolymérisation. Pour ce faire, plusieurs catalyseurs du type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ seront préparés en variant les substituants R de la phosphine puis l'activité catalytique des complexes sera évaluée. Il sera alors possible de déduire des relations structure-activité. L'architecture et la microstructure des polymères obtenus, le cas échéant, seront étudiées en détails afin d'établir des relations structure-propriétés.

Un autre objectif est la préparation de nouveaux catalyseurs de polymérisation de l'éthylène à base de ruthénium, un métal qui présente l'avantage d'être plus abordable que le palladium.

CHAPITRE II

ARTICLE SCIENTIFIQUE (FULL PAPER)

Investigation of steric and electronic factors in palladium aryl sulfonate phosphane ethene polymerization catalysts

**Laurence Piche,^[a] Jean-Christophe Daigle,^[a] Rinaldo Poli^[b] and Jerome P.
Claverie^{*,[a]}**

[a] NanoQAM, Quebec Center for Functional Materials, Department of Chemistry, University of Quebec in Montreal, Succ Centre Ville, PO Box 8888, Montreal, QC, H3C3P8, Canada. Fax: 514 9874054 E-mail: claverie.jerome@uqam.ca

[b] CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 Route de Narbonne, Université de Toulouse, UPS, INP, F-31077, Toulouse, France.

* claverie.jerome@uqam.ca

Keywords: Phosphane ligands / Palladium / Polymerization

European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 4595–4601

Received: May 14, 2010, Published Online: August 16, 2010

Cet article de recherche porte sur la préparation d'une nouvelle série de ligands de type phosphine sulfonate polyaromatique *o*-Ar₂PC₆H₄SO₃H où Ar est phényle (Ph), naphthyle (Np), phénanthryle (Pa) ou anthracényle (An). Ces phosphines encombrées ont ensuite été utilisées pour préparer des complexes de palladium correspondants de type [(*o*-Ar₂-PC₆H₄SO₃)PdMe(pyridine)]. L'activité catalytique de ces complexes a été évaluée pour la polymérisation de l'éthylène et sa copolymérisation avec des acrylates.

J'ai synthétisé et caractérisé tous les ligands ainsi que les complexes métalliques correspondants (RMN ¹H, ¹³C, ³¹P, MALDI-TOF). Jean-Christophe Daigle, un étudiant au Ph. D., a effectué les tests de polymérisation et a analysé les polymères obtenus (DSC, RMN, GPC). Le Pr. Rinaldo Poli nous a aidés pour la modélisation moléculaire des ligands et pour la révision du manuscrit. Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice A) a été rédigé par Jérôme Claverie et moi-même.

ABSTRACT

Sulfonated arylphosphane ligands o -Ar₂PC₆H₄SO₃H where Ar is phenyl (Ph), naphthyl (Np), phenantryl (Pa) or anthracenyl (An) were prepared. These bulky phosphanes were used to generate phosphane sulfonate palladium complexes [(o -Ar₂-PC₆H₄SO₃)PdMe(pyridine)]. These complexes catalyze ethylene polymerization, yielding linear polyethylene. The activity of the catalyst and the molecular weight of the polymer decreases in the following order Ph > Np > Pa > An, which corresponds to increasing cone angles and decreasing basicity.

INTRODUCTION

The evolution of olefin polymerization catalysis since Ziegler's discovery in 1953 has involved a prolific coupling of polymer science with organometallic chemistry. However, there are still no commercial viable catalysts for the controlled copolymerization of simple olefins with polar functional monomers. Currently, commercial processes for the copolymerization of ethene with polar functional monomers such as acrylates employ free radical processes which require extreme pressures and afford little or no control over polymer architecture (tacticity or crystallinity, blockiness, molecular weight distribution), and thus limit the range of material performances. A need exists for new molecular catalysts capable of polymerizing polar monomers with controlled microstructure under mild conditions [1-3]. A significant advance was reported by Johnson *et al* [4] who discovered that cationic palladium diimines can copolymerize ethene and acrylates to afford branched copolymers where the acrylate is placed in a terminal position. In 2002, Drent *et al* [5] disclosed that an ill-defined catalytic system containing a phosphane sulfonate and a palladium complex, either tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) or palladium (II) acetate, permits the preparation of ethene acrylate copolymers where the acrylates are incorporated in main chain positions. Well-defined palladium

catalysts containing a phosphane aryl sulfonate ligand were then disclosed by Hearley *et al.*, [6] Goodall *et al.*, [7,8] Kochi *et al.*, [9,10] Liu *et al.*, [11] Skupov *et al.*, [12] Luo *et al.*, [13] Vela *et al.* [14] and most recently Guironnet *et al.* [15] Among those reports, acrylate copolymerization with ethene was mentioned by Goodall, [7,8] Skupov, [12] and Guironnet [15]. These studies employ the catalyst (*o*-Ar₂PC₆H₄SO₃)PdMe(L) with Ar = *o*-OMePh which corresponds to the ligand originally presented by Drent [5]. The role of the ancillary ligand L (L = pyridine [12, 16], lutidine [17], DMSO [15], allyl group [11]) on the catalytic activity has been studied in detail. However, at this time, little is known on the influence of the aryl phosphane sulfonate structure. We recently reported that introduction of the bulky and electron-rich aryl groups (Ar = -[*o*-(2',6'-(OMe)₂C₆H₃)-C₆H₄]) resulted in a very active catalyst which affords polyethylene of high molecular weight [12] but with a modest propensity to incorporate any other monomer than ethene. We infer that this behavior stems from the steric hindrance which precludes the facile coordination of any olefin larger than ethene. Thus, it appears that there might be a trade-off between, on one side, the high activity and high molecular weights favored by bulky and electron-rich P^{Ar}O sulfonated aryl ligands and, on the other side, the propensity to incorporate polar comonomers which is observed with less bulky phosphanes. To clarify this issue, we have turned our attention toward catalysts based on polyaromatic sulfonated phosphanes *o*-Ar₂PC₆H₄SO₃H where Ar is phenyl, naphthyl (Np), phenantryl (Pa) or anthracenyl (An). Non-sulfonated polyaromatic phosphane analogs were initially developed by Müller *et al.*, who demonstrated that their properties are changed by altering the number of aromatic rings associated with the phosphane [18]. These phosphanes become better donors as the number of aromatic rings increases and their Tolman cone angle increases from 145° for PPh₃ to 177° for PNp₂Ph and 186° for PAn₂Ph. Thus, the larger phosphanes are the better donors, and we should expect that catalysts based on the larger phosphanes would be more active and generate polyethylene of high molecular weight.

RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis of the sulfonated arylphosphane is a one-pot procedure (Figure 2.1). For the phenyl substituted phosphanes **1** and **2**, the dilithiated salt of benzene or toluene sulfonic acid is reacted with commercial diphenylchlorophosphane. For the other phosphanes (**3-5**), the sulfonated phenyl group is introduced first upon reaction of trichlorophosphane with the lithiated salt. The resulting dichlorophosphane salt is not isolated, but it is reacted directly with two equivalents of the lithium salt of the desired aryl group. This procedure was found to be very rapid and reproducible as long as the benzyl sulfonic acid was sufficiently anhydrous. The *n*-BuLi concentration needs also to be carefully adjusted, as an excess of *n*-BuLi leads to the formation of *n*-butyl phosphanes (as shown by MS), and a default of *n*-BuLi leads to the isolation of phosphane oxides (R_2POH , also shown by MS).

Although the MS indicates the presence of one single compound for ligands **3** and **4**, ^{31}P and ^{13}C NMR clearly shows the presence of two distinct species by either 1H or ^{31}P NMR [19], which correspond to two possible rotational isomers (Figure 2.2). Calculations by DFT indicate that the two rotamers correspond to *syn* and *anti* conformations of the aryl groups across the P atom, with energies differing by less than 2 kcal/mol, which is in good agreement with the 80:20 proportion found by ^{31}P NMR at room temperature. The activation barrier is above 10 kcal/mol, which is high enough for the structures to appear as distinct species in the NMR timescale, even at higher temperature (no coalescence observed at $T = 120^\circ C$). Bis(phenantryl)phenyl phosphane [20] shows only one resonance in ^{31}P NMR indicating that the presence of the ortho sulfonic acid group contributes to the slow conversion between both rotamers. From the phosphane structures (optimized by DFT), we have calculated Tolman cone angles, [21] that is to say the apex angle of a cylindrical cone with origin 2.28 Å from the center of the phosphorous atom whose sides just touch the Van der Waals surfaces of the outermost atoms of the organic substituents. The

Tolman angles for the *syn* conformers of **3** and **4** are respectively 192 and 190° whereas they are 206 and 207° for the *anti* conformers. This is significantly higher than *tert*-butyl phosphane (182°), but slightly smaller than the highly hindered tris(2,4,6-trimethylphenyl)phosphane (212°). Therefore, these sulfonated aryl phosphanes exhibit considerable bulk. Based on the pioneering work of Mingos, [22] the availability of the P lone pair increases when the size of the aryl group increases, thus the larger phosphanes are better electron donors. Thus, the order of basicity of these phosphanes is expected to be **1** ~ **2** < **3** ~ **4** < **5**. It also corresponds to the observed ranking for the ³¹P chemical shifts, which decreases from 4 ppm (**1** and **2**) to -30 ppm (**5**).

The catalyst synthesis proceeds smoothly following the procedure highlighted in reference [12]. The yields are in the following order: **1Pd** ~ **2Pd** > **3Pd** > **4Pd** > **5Pd**, which does not follow the expected basicity of those ligands, indicating that steric factors are the dominant influence in determining the reactivity of these sulfonated phosphanes towards Pd centers. For the sake of clarity, the term catalyst will be used for compounds **1Pd** to **5Pd**, although they are only catalysts once pyridine is replaced by ethene (initiating efficiency may be vastly different for each of them). Catalysts **3Pd**, **4Pd** and **5Pd** are sparingly soluble in most common solvents except DMSO. The overall structure observed for **1Pd** resembles those of other P[^]OPdMe(L) complexes (Figure 2.3), with the Pd atom in a square planar environment and the Me group *trans* to the sulfonate group. The six member cycle Pd(1)–P(1)–C(131)=C(132)–S(1)–O(11)– adopts a half-boat conformation, with C(111) and O(13) in pseudo axial positions and C(121) and O(12) in pseudo equatorial positions. This half boat conformation has been reported for the majority of aryl sulfonate catalysts [11, 14, 17, 2] except for bulkyl aryl groups or when pyridine is replaced by DMSO [12, 15].

The complete characterization of catalysts **3Pd** and **4Pd** is complicated by the fact that each rotamer reacts to give a separate catalyst, resulting in a doubling of all phosphane resonances (Figure 2.4). The analysis is further complicated by the presence of two distinct exchange process [16]. The first one is the exchange between bound pyridine BP and free pyridine FP (excess of 3% for **3Pd**, Figure 2.4). It has been demonstrated that the substitution of pyridine proceeds via an associative mechanism,¹⁶ and calculation of exchange kinetic constants by NMR line shape analysis is a lengthy process that was not undertaken here. Therefore, we can only state that under the conditions of the experiment ($T = 25^{\circ}\text{C}$, **3Pd** = 6×10^{-2} mol/L, FP = 2×10^{-3} mol/L in DMSO d_6), the exchange is slow. The second one is the inversion of the six member ring Pd-O-S-C=C-P. The non-sulfonated phosphane aryl substituents are respectively occupying a pseudo equatorial and pseudo axial position. For catalyst **1Pd** and **2Pd**, the exchange process is fast in the NMR time scale, even at -90°C in CD_2Cl_2 . For catalysts **3Pd** to **5Pd**, the exchange is slow. This ring inversion process is very sensitive to steric bulk. For example, for Ar = Ph(*o*-OMe), the coalescence occurs at $T = -80^{\circ}\text{C}$ (inversion barrier of 5.7 kcal/mol in CD_2Cl_2 , whereas for Ar = Ph(*o*-C₆H₃(2,6-OMe)₂) coalescence occurs at $T = -20^{\circ}\text{C}$ and the barrier is 8.3 kcal/mol in CD_2Cl_2 (see supporting information).

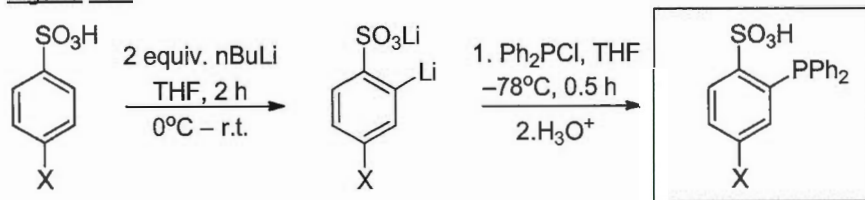
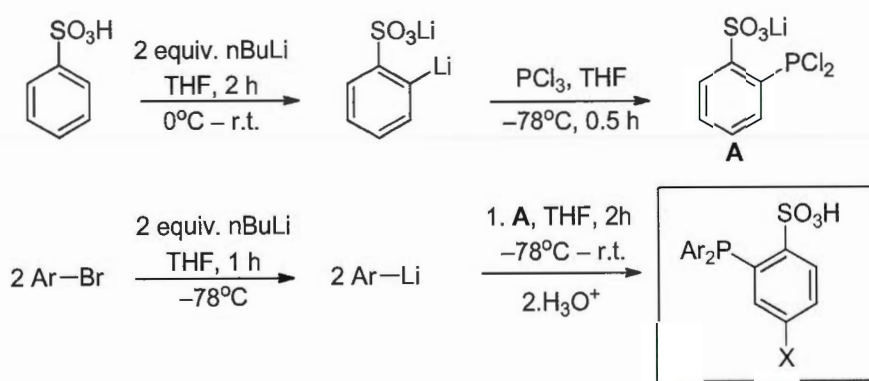
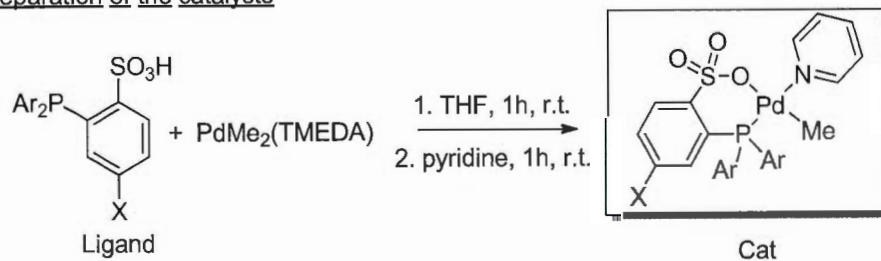
All catalysts are able to polymerize C₂H₄ at 85°C ($P = 300$ psi), with the activity decreasing from **1Pd** to **5Pd** (Table 2.1). The resulting polymers are highly linear, as shown by ¹³C NMR and by examination of the Mark-Houwink plot in triple-detection GPC. Unexpectedly, the drastic increase of steric hindrance from **1Pd** to **4Pd** results in a decrease of the average molecular weight. Thus, the least bulky and more acidic phosphane yields a catalyst with the highest activity and producing polymers with the highest molecular weights. Contrarily to what was reported by us [12,24], we found that **1Pd** and **2Pd** are also able to copolymerize acrylates with ethene with similar activities to those obtained with MePd(pyridine)P(-3-Me-6-SO₃-

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{o-OMe-Ph})_2$ (Table 2.2). For example, at $P = 100$ psi, $T = 100^\circ\text{C}$ and for a concentration of tert-butyl acrylate of 1.70 mol/L, an insertion of 6 mol% was obtained with catalyst **1Pd**, while for similar conditions ($P = 100$ psi, $T = 100^\circ\text{C}$ and monomer concentration = 0.85 mol/L), an insertion of 15 mol% of tert-butyl acrylate was observed with catalyst **2Pd**. The molecular weights of the polymers (~ 9500 g/mol) and copolymers (~ 4000 g/mol) prepared with catalysts **1Pd** and **2Pd** are approximately twice lower than those previously obtained with $\text{MePd}(\text{pyridine})\text{P}(-3\text{-Me-6-SO}_3\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{o-OMe-Ph})_2$ [12]. However, catalysts **3Pd**, **4Pd** and **5Pd** do not yield any copolymer under comparable conditions. Surprisingly catalyst **5Pd** produces polyethylene showing a bimodal distribution, a phenomenon we cannot explain at this moment.

High activities are observed for the bulky 2-(2,6-(MeO) $_2$ C $_6$ H $_3$)-C $_6$ H $_4$ - aryl groups [12] but not for the bulky groups studied here. If we use the ^{31}P chemical shift of the phosphane as a measure of basicity, then, the basicity of the phosphane with $\text{R} = 2\text{-(2,6-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ($\delta = -2$ ppm) should be close to the one of **1** and **2** ($\delta = 4$ ppm). Polyaromatic phosphanes are more basic ($\delta = -25, -24, -29$ ppm respectively for **3**, **4** and **5**). Thus, one may speculate that a high activity catalyst is obtained for less basic ligands. This is in good agreement with the observed high activity reported for late transition metal polymerization catalysts bearing electron-deficient ligands [25, 26]. Furthermore, as a reviewer pointed out, for the catalyst bearing 2-(2,6-(MeO) $_2$ C $_6$ H $_3$)-C $_6$ H $_4$ - aryl groups, the bulk is mostly located in the axial faces [12]. By contrast, it is possible to imagine that catalysts **3Pd** to **5Pd** are encumbered in the complex plane, with the result that monomer coordination is slowed, but with no rate decrease for β -H elimination. In the absence of X-ray structure, this last point is however speculative.

CONCLUSIONS

Phosphane sulfonate palladium complexes were prepared and used as catalysts for ethene polymerization without the need of activation. Linear polyethylenes were obtained with these catalysts, but acrylate – ethene copolymers could only be obtained with **1Pd** and **2Pd**. Surprisingly, the introduction of steric hindrance in the catalyst scaffold results in lower molecular weights and lower activities. The origin of these phenomena is not totally clear at this moment. We believe that several other ligand structures will need to be prepared and characterized before being able to derive structure-property relationships.

Ligand 1&2Ligand 3,4&5Preparation of the catalysts

Ligand	1	2	3	4	5
Cat	1Pd	2Pd	3Pd	4Pd	5Pd
Ar	Ph (X=H)	Ph (X=Me)	Np (X=H)	Pa (X=H)	An (X=H)

Figure 2.1: Preparation of the ligands and the catalysts

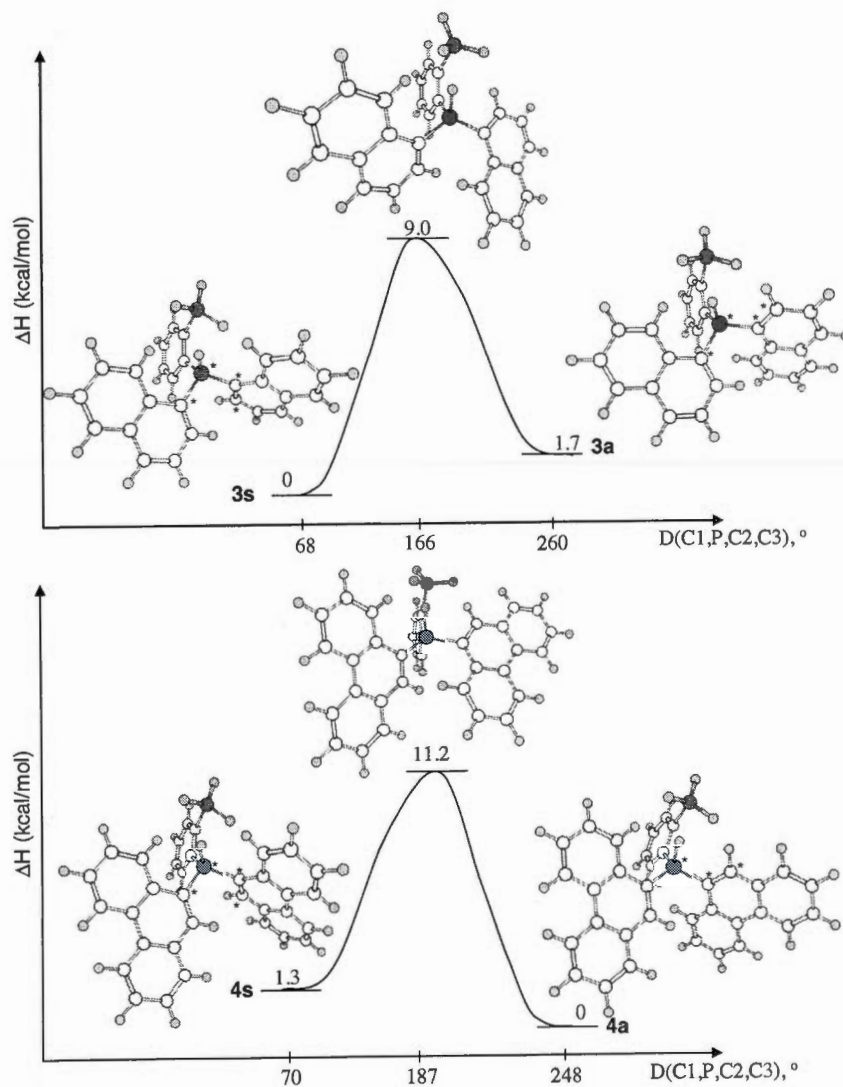


Figure 2.2 Enthalpic changes between the *syn* and *anti* conformations of phosphanes **3** and **4** in fonction of the dihedral angle $C_1 P C_2 C_3$ (D , indicated with stars). Only the lowest transition state TS is shown: the other TS (located at $D \sim 0^\circ$) is at least several kcal/mol higher in energy.

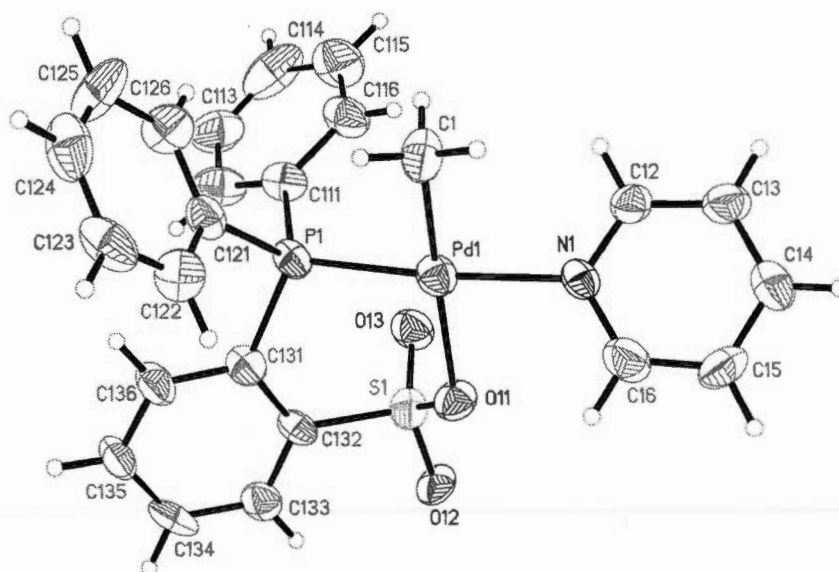


Figure 2.3 ORTEP view of **1Pd**. Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Pd(1)-C(1) 2.057(10); Pd(1)-O(11) 2.164(7); Pd(1)-P(1) 2.229(3); Pd(1)-N(1) 2.110(8); C(1)-Pd(1)-N(1) 90.6(4); C(1)-Pd(1)-P(1) 89.1(3); C(1)-Pd(1)-O(11) 174.7(4); N(1)-Pd(1)-P(1) 172.4(3).

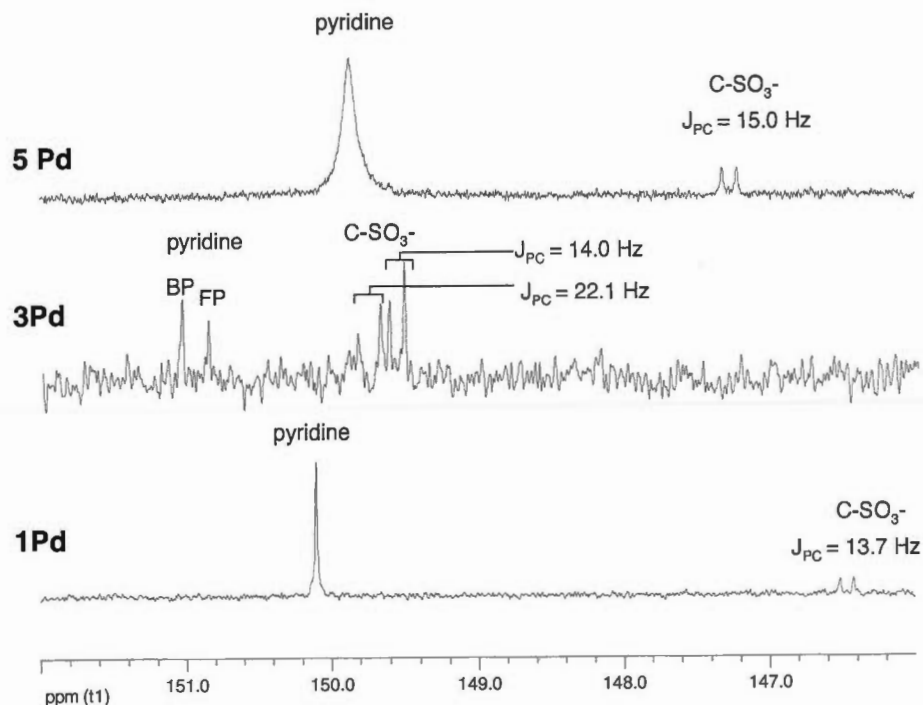


Figure 2.4 Superposition of ^{13}C NMR spectra (downfield region), **1Pd** : CDCl_3 , **3Pd** and **5Pd** : DMSO-d_6 , $T = 25^\circ\text{C}$. For **1Pd**, bound pyridine (BP) is in rapid exchange with free pyridine (FP) whereas for **5Pd**, the exchange is intermediate in the NMR time scale. For **3Pd**, the exchange is slow, and the two rotamers are observed, as indicated by the C-SO_3 resonances.

Table 2.1 Ethene polymerization data (T = 85°C, P = 300 psi, solvent: toluene, total volume = 200mL, reaction time = 1h)

Cat	[Cat] ($\mu\text{mol/L}$)	TON ^[b] ($\text{mol}_E / \text{mol}_{Pd}$)	Pol. wt (g)	M _n ^[a] (g/mol)	PDI ^[a]
1Pd	47	43 10 ³	11.3	9600	1.8
2Pd	54	24 10 ³	7.4	9300	1.7
3Pd	76	1.7 10 ³	0.71	5000	1.4
4Pd	43	14 10 ³	3.4	3100	1.5
5Pd	85	4000	0.38	3000 ^[c]	1.2
				35000	4

[a] Determined by GPC analysis at 160°C in 1,2,4-trichlorobenzene.

[b] TON = turnover number: average number of moles of monomer polymerized per moles of Pd metal.

[c] bimodal distribution

Table 2.2 Ethene - tert-butyl acrylate (TBA) copolymerization data (T = 100°C, P = 100 psi, solvent: toluene, total volume = 200mL, reaction time = 1h).

Cat	[Cat] ($\mu\text{mol/L}$)	[TBA] (mol/L)	Pol. wt (g)	TON ^[a] (mol /mol _{Pd})	Mn ^[b] (g/mol)	PDI ^[b]	TBA mol% ^[c]
1Pd	94	1.7	0.375	704	5170	1.4	6
2Pd	185	0.85	0.310	below 300	3000	1.2	15

[a] TON = turnover number: average number of moles of monomer polymerized per moles of Pd metal.

[b] Determined by GPC analysis at 160 °C in 1,2,4 trichlorobenzene

[b] Determined by NMR analysis at 110 °C in tetrachlorethane d₂

EXPERIMENTAL SECTION

General Considerations. All manipulations were done under inert atmosphere using standard Schlenk techniques. Solvents were degassed and dried over activated molecular sieves. Benzene and toluene sulfonic acid were dried by azeotropic distillation with benzene. Dimethyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)-palladium(II), PdMe₂(TMEDA), was prepared according to de Graaf.²⁷ All acrylic monomers were purified by sparging them with argon and passing them over a bed of inhibitor-remover resin (Aldrich) as acrylic monomers are usually inhibited with quinones which interfere with the catalyst. The monomers were then spiked with *tert*-butyl catechol (0.25% wt:wt) in order to prevent spontaneous radical polymerization of the acrylate during the polymerization process. ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectra were recorded on a Varian Inova 600 MHz spectrometer at ambient temperature except for the polymers which were analyzed in deuterated tetrachlorethane at 115°C. The molecular weight distributions were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC equipped with triple detection operating at 160°C. For lower molecular weights, the light scattering detector was not used. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene, and separation was performed on three PolymerLabs Mixed B(-LS) columns. The dn/dc of pure linear polyethylene was found to be 0.106 mL/g at this temperature. Electrospray mass spectra (ESI-MS) of organic compounds were recorded on a Agilent 6210 LC-MSD TOF mass spectrometer. Standard numbering of polyaromatic C and H was used below.

Preparation of ligand 1, 2-Diphenylphosphanyl-4-methyl-benzenesulfonic acid

To a solution of dry toluenesulfonic acid (1.03 g, 6.00 mmol) in THF (30 mL) was added *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4.8 mL, 12.0 mmol) at 0°C. After stirring for 1 h at room temperature, the solution was added dropwise to a solution of

bis(phenyl)chlorophosphane (1.32 g, 6.00 mmol) in THF (20 mL) at 0°C. After stirring for 4 h at room temperature, the solvent was removed *in vacuo* leaving a white solid. The solid was dissolved in dichloromethane (50 mL) and extracted with acidic water (2 mL of concentrated HCl in 30 mL of water) and then twice with water (30 mL). The organic solvent was removed *in vacuo*. The product was then recrystallized from dichloromethane/diethylether at -32°C. The resulting white crystals were dried *in vacuo*. Yield = 0.9 g (42 %). ^1H NMR (CDCl_3): δ : 8.15 (s, 1H, C(P)-C(SO₃)=CH-), 7.70-7.45 (m, 11H, H⁴-Ph, H⁴-ArSO₃, H²-Ph, H³-Ph), 6.96 (d, $J_{\text{PH}} = 14$ Hz, 1H, C(P)-CH=C(Me)), 2.28 (s, 3H, CH₃-ArSO₃). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ : 150.0 (C-CH₃), 140.6 (CSO₃, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz), 135.7 (C(P)-CH=C(Me)), 134.8 (Cipso in phenyl, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz), 134.7 (C(P)-C(SO₃), $J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz), 134.0 (C(P)-CH- in phenyl, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz), 130.1 (C(P)-CH=CH-CH- in phenyl, $J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz), 130.1 (C(P)-CH=CH-CH- in phenyl, $J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz), 129.4 (-CH-C(SO₃)=C(P)), 129.3 (-CH=CH-C(SO₃)=C(P)), 21.5 (ArCH₃). ^{31}P NMR (CDCl_3): δ : 3.6 (s). MS: found 356.0626, calc 356.0636.

Preparation of ligand 2, 2-Diphenylphosphanyl-benzenesulfonic acid

To a solution of dry benzenesulfonic acid (0.80 g, 5.00 mmol) in THF (25 mL) was added *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4.0 mL, 10.0 mmol) at 0°C. After stirring for 1 h at room temperature, the solution was added dropwise to a solution of bis(phenyl)chlorophosphane (1.10 g, 5 mmol) in THF (15 mL) at 0°C. After stirring for 4 h at room temperature, the solvent was removed *in vacuo* leaving a white solid. The solid was dissolved in dichloromethane (40 mL) and extracted with acidic water (2 mL of concentrated HCl in 30 mL of water) and then twice with degased water (30 mL). The organic solvent was removed *in vacuo*. The product was then recrystallized from dichloromethane/diethylether at -32°C. The resulting white crystals were dried *in vacuo*. Yield = 0.9 g (53 %). ^1H NMR (CDCl_3): δ : 8.31 (s, 1H, C(P)-C(SO₃)=CH-), 7.75-7.42 (m, 12H, H⁴-Ph, H⁴-ArSO₃, H⁵-ArSO₃, H²-Ph, H³-Ph), 7.22 (m, 1H, C(P)-CH=CH- in ArSO₃). ^{13}C NMR (CDCl_3): 151.8 (CSO₃, $J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz), 134.6 (Cipso

in phenyl, $J_{PC} = 9.2$ Hz), 133.5 (-C(P)-CH- in phenyl, $J_{PC} = 12.8$ Hz), 133.3 (C(P)-CH=CH- in $C_6H_4SO_3$), 132.8 (C(P)-C(SO₃), 129.8 (-CH-C(SO₃)=C(P), $J_{PC} = 10.1$ Hz), 129.3 (C(P)-CH=CH-CH- in phenyl, $J_{PC} = 11.9$ Hz), 129.3 (C(P)-CH=CH-CH- in phenyl), 128.7 (C(P)-CH=CH- in $ArSO_3$), 128.6 (-CH=CH-C(SO₃)=C(P)), $J_{PC} = 8.2$ Hz). ^{31}P NMR ($CDCl_3$): δ : 4.3 (s). MS: found 342.0488, calc 342.0480.

Preparation of ligand 3, 2-(Di-naphtalen-1-yl-phosphanyl)-benzenesulfonic acid

To a solution of benzenesulfonic acid (0.80 g, 5.00 mmol) in THF (20 mL) was added *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4.2 mL, 10.5 mmol) at 0°C. The 0.5 mmol in excess were used to quench 0.5 mmol of residual water in benzenesulfonic acid. After stirring for 2 h at room temperature, this solution was added dropwise to a mixture of PCl_3 (0.69 g, 5.00 mmol) in THF (20 mL) maintained at -78°C. The resulting whitish suspension was stirred for 1 h. In a separate Schlenk flask, *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4 mL, 10 mmol) was added to 9-bromo-naphtalene (2.07 g, 10.00 mmol) in THF (30 mL) at 0°C. This mixture was left for one hour at room temperature and then introduced dropwise to the whitish suspension. After stirring for 2 h at room temperature, the solvent was removed *in vacuo*, leaving a purple solid. After dissolution in dichloromethane (40 mL), acidic ion-exchange resin (Amberlite IRC-50 (H) 16-50 mesh, 10 g) was added and stirred for 3 hours. The supernatant was dried *in vacuo*. The resulting solid, dissolved in acetonitrile, was stirred for 3 hours. After filtration, the solvent was removed. The resulting white crystals were dried *in vacuo*. Yield = 1.4 g (63 %). 1H NMR ($DMSO-d_6$): δ : 8.14 (dd, $^3J = 7.36$ Hz, $^3J = 4.21$ Hz, 1H, H^3 -Ar-SO₃), 8.10 (d, $J = 7.85$ Hz, 1H, H^4 -Ar-SO₃), 7.88-7.83 (m, 2H, H^3 -Np), 7.82 (d, $J = 8.09$ Hz, 2H, H^2 -Np), 7.46 (dd, $^3J = 6.28$ Hz, $^3J = 3.11$ Hz, 2H, H^4 -Np), 7.43-7.40 (m, 2H, H^5 -Np), 7.33 (m, 4H, $H^{7,6}$ -Np), 7.25 (m, 2H, H^8 -Np), 7.13 (m, 1H, H^5 -Ar-SO₃), 7.01 (m, 1H, H^6 -Ar-SO₃). ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$): δ : 154.0 (C(SO₃), $J_{PC} = 28.8$ Hz), 136.8 (C(P)-C(SO₃), $J_{PC} = 20.9$ Hz), 136.7 (C(P)-CH=CH- in $ArSO_3$), 135.7 & 135.5 (C^5 -Np), 133.8 & 133.7 (C^{4a} -Np), 133.7 (C(P)-CH=CH- in phenyl), 132.5 ((C(P)-CH=CH-CH- in phenyl), 129.2 (C^{8a} -Np), 129.2 (Cipso in

naphtyl, $J_{PC} = 15$ Hz), 128.4 (C^7 -Np), 127.8 (C(P)-C(SO₃)-CH=, $J_{PC} = 5.0$ Hz), 127.2 (C^2 -Np, $J_{PC} = 26$ Hz), 126.6 (C^4 -Np), 126.4 (C^3 -Np), 126.19 & 126.21 (C^6 -Np), 134.4 (C^8 -Np). ^{31}P NMR (DMSO- d_6): δ : -23.0 (s), -26.8 (s). MS: found 442.0796, calc 442.0793.

Preparation of ligand 4, 2-(Di-phenanthren-9-yl-phosphanyl)-benzenesulfonic acid

To a solution of benzenesulfonic acid (0.80 g, 5.00 mmol) in THF (20 mL) was added *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4.2 mL, 10.5 mmol) at 0°C. After stirring for 2 h at room temperature, this solution was added dropwise to a mixture of PCl₃ (0.69 g, 5.00 mmol) in THF (20 mL) maintained at -78°C. The resulting whitish suspension was stirred for 1 h. In a separate Schlenk flask, *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4 mL, 10 mmol) was added to 9-bromo-phenanthrene (2.57 g, 10.00 mmol) in THF (30 mL) at 0°C. This mixture was left for one hour at room temperature and then introduced dropwise to the whitish suspension. After stirring for 2 h at room temperature, the solvent was removed *in vacuo*, leaving a purple solid. After dissolution in dichloromethane (40 mL), acidic ion-exchange resin (Amberlite IRC-50 (H) 16-50 mesh, 10 g) was added and the mixture was stirred for 3 hours. The supernatant was dried *in vacuo*. The resulting solid, dissolved in acetonitrile, was stirred for 3 hours. After filtration, the solvent was removed. The resulting pale yellow crystals were dried *in vacuo*. Yield = 1.0 g (37 %). ^1H NMR (DMSO- d_6): δ : 8.80-8.72 (m, 4H, H⁶⁻⁵-Pa), 8.65 (m, 2H, H⁷-Pa), 8.12 (m, 1H, H³-ArSO₃), 8.02 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H⁵-ArSO₃), 7.92 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 1.2$ Hz, 1H, H⁴-ArSO₃), 7.67 (m, 2H, H¹⁰-Pa), 7.62 (m, 2H, H⁴-Pa), 7.45 (dd, $^3J = 16.2$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, H³-Pa), 7.38 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H²-Pa), 7.35 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H⁶-ArSO₃), 7.23 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H, H¹-Pa), 7.15 (m, 2H, H⁸-Pa). ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ : 152.5, 134.8, 132.3, 132.2, 132.1, 132.0, 130.4, 129.8, 128.9, 128.5, 127.7, 127.6, 127.3, 127.2, 126.1, 125.7, 125.5, 125.4, 124.4, 122.0, 121.7, 121.6. ^{31}P NMR (DMSO- d_6): δ : -22.4 (s), -24.8 (s). MS: found 542.1113, calc 542.1106.

Preparation of ligand 5, 2-(Di-anthracen-9-yl-phosphanyl)-benzenesulfonic acid

To a solution of dry benzenesulfonic acid (0.92 g, 5.80 mmol) in THF (20 mL) was added *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (5.2 mL, 13.0 mmol) at 0°C. After stirring for 2 h at room temperature, the solution was added dropwise to a solution of PCl₃ (0.79 g, 5.80 mmol) in THF (20 mL) at -78°C and stirred for 1 h. In a separate Schlenk flask, *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4.64 mL, 11.60 mmol) was added to 9-bromo-anthracene (3.00 g, 11.60 mmol) in THF (30 mL) at 0°C. This mixture was left for one hour at room temperature and then introduced dropwise to the whitish suspension. After stirring for 2 h at room temperature, the solvent was removed *in vacuo*, leaving a purple solid. After dissolution in dichloromethane (40 mL), acidic ion-exchange resin (Amberlite IRC-50 (H) 16-50 mesh, 12 g) was added and the mixture was stirred for 3 hours. The supernatant was dried *in vacuo*. The resulting solid, dissolved in acetonitrile, was stirred 3 hours. After filtration, the solvent was removed. The resulting dark yellow crystals were dried *in vacuo*. Yield = 1.9 g (49 %). ¹H NMR (DMSO-d₆): δ: 8.45 (s, 2H, H¹⁰-An), 8.40 (dd, ³J = 3.5 Hz, ³J = 9.1 Hz, 4H, H^{1,8}-An), 7.89 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H^{4,5}-An), 7.44 (m, 4H, H^{3,6}-An), 7.31 (t, J = 7.0 Hz, 1H, C(P)-C(SO₃)=CH-CH-), 7.22 (m, 4H, H^{2,7}-An), 6.95 (t, J = 7.0 Hz, 1H, C(P)-C(SO₃)=CH-), 6.90 (m, 2H, C(P)-CH=CH-). ¹³C NMR (CDCl₃): δ: 153.9 (CSO₃), 135.3 (C(P)-C(SO₃)=CH-), 134.6 (C(P)-C(SO₃)=CH-CH=), 134.2 (C(P)-CSO₃, J_{PC} = 19.9 Hz), 134.2 (C(P)-CH=CH- in ArSO₃, J_{PC} = 14.9 Hz), 131.0 (C^{4,5}-An), 129.1 (C^{1,8}-An), 128.6 (C^{8a,9a}-An), 127.9 (C(P)-CH=CH- in ArSO₃), 127.7 (C^{4a,10a}-An), 126.7 (Cipso in An, J_{PC} = 22.9 Hz), 125.4 (C¹⁰-An), 125.1 (C^{2,7}-An), 124.6 (C^{3,6}-An). ³¹P NMR (DMSO-d₆): δ: -29.4 (s). MS: found 556.1247, calc 556.1262.

Preparation of 1Pd, [MePd(pyridine)P(-3-Me-6-SO₃-C₆H₃)(Ph)₂]

PdMe₂(TMEDA) (0.063 g, 0.250 mmol) and ligand 1 (0.089 g, 0.250 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under an inert atmosphere and stirred for 30 min. Pyridine (0.0965 g, 1.2500 mmol) was then added followed by stirring for another 30

min. During the stirring, a white precipitate was formed. After adding 25 mL of Et₂O, the precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.100 g (72 %). ¹H NMR (CDCl₃): δ: 8.81 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H, Hortho pyridine), 8.17 (dd, ³*J* = 4.5 Hz, ³*J* = 8.0 Hz, 1H, C(P)-C(SO₃)=CH-), 7.86 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, Hpara pyridine), 6.63 (m, 4H, Hortho phenyl) 7.51 (m, 2H, Hmeta pyridine), 7.46 (m, 6H, Hmeta + Hpara phenyl), 7.33 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, C(P)-CH=), 6.80 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H, C(P)-CH=C(Me)-CH-), 2.25 (s, 3H, ArCH₃), 0.49 (d, *J*_{PH} = 2.63 Hz, 3H, Pd-Me). ¹³C NMR (CDCl₃): δ: 150.5 (N-C=C), 146.9 (CSO₃, *J*_{PC} = 13.7 Hz), 140.2 (C-CH₃, *J*_{PC} = 6.6 Hz), 138.5 (Cipso in phenyl, br.), 135.1 (Cpara in pyridine), 134.4 (C(P)-CH=CH- in ArSO₃, *J*_{PC} = 12.1 Hz), 131.8 (C(P)-CH=C(Me)-), 131.1 (C(P)-C(SO₃)=CH-), 130.4 (C(P)-C(SO₃)=CH-CH-), 130.0 (C(P)-CH=CH-CH in phenyl), 128.8 (C(P)-CH=CH-CH- in phenyl, *J*_{PC} = 11.1 Hz), 125.2 (Cmeta in pyridine), 21.6 (ArCH₃), 0.9 (CH₃-Pd). ³¹P NMR (CDCl₃): δ: 28.9 (s).

Preparation of 2Pd, [MePd(pyridine)P(-6-SO₃-C₆H₃)(Ph)₂].

PdMe₂(TMEDA) (0.113 g, 0.440 mmol) and ligand **2** (0.152 g, 0.440 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 30 min. Pyridine (0.04 g, 0.50 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. During the stirring, a white precipitate formed. After adding 25 mL of Et₂O, the white precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.110 g (81%). ¹H NMR (CDCl₃): δ: 8.80 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, Hortho pyridine), 8.28 (m, 1H, -C(SO₃)-CH-), 7.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, Hpara pyridine), 7.63 (m, 4H, Hortho phenyl), 7.49 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, Hmeta pyridine), 7.45 (m, 6H, Hmeta + Hpara phenyl), 7.36 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, C(SO₃)-CP-CH, C(SO₃)-CH=CH), 7.05 (t, *J* = 8.6 Hz, 1H, C(SO₃)-CP-CH=CH), 0.50 (d, *J*_{PH} = 2.4 Hz, 3H, Pd-Me). ¹³C NMR (CDCl₃): δ: 150.2 (N-C=C), 149.2 (CSO₃, *J*_{PC} = 13.0 Hz), 138.1 (Cipso in phenyl, br.), 134.5 (Cpara in pyridine), 134.2 (CP-CH=CH- in ArSO₃, *J*_{PC} = 12.2 Hz), 130.9 (CP-CH=CH-CH in phenyl), 129.9 (CP-CH=CH in ArSO₃), 129.8 (PC=CH in ArSO₃, *J*_{PC} = 6.9 Hz), 129.6 (-CH-C(SO₃)=CP), 128.7

(C(P)-CH=CH-CH- in phenyl, $J_{PC} = 11.2$ Hz), 128.6 (-C(P)-C(SO₃)-, $J_{PC} = 7.8$ Hz), 125.0 (Cmeta in pyridine), 0.6 (CH₃-Pd). ³¹P NMR (CDCl₃): δ: 29.2 (s).

Preparation of 3Pd [MePd(pyridine)P(-6-SO₃-C₆H₃)(naphthalene)₂]

PdMe₂(TMEDA) (0.063 g, 0.250 mmol) and ligand **3** (0.111 g, 0.250 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under an inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 30 min. Pyridine (0.02 g, 0.30 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. After adding 10 mL of Et₂O, the purple precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.081 g (50%). ¹H NMR (DMSO-d₆): δ: 8.58 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, Hortho pyridine), 8.51 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, C(SO₃)-CH-), 8.38-8.21 (m, 3H, C(SO₃)-CH=CH-CH=CH-), 8.08-7.71 (m, 14H, H-Np), 7.39 (t, $J = 8.9$ Hz, 1H, Hpara pyridine), 7.34 (dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^3J = 6.50$ Hz, 2H, H meta pyridine), 0.62 (d, $J_{PH} = 2.8$ Hz, 3H, Pd-Me). ¹³C NMR (DMSO-d₆): δ: 154.0, 153.8, 151.8, 151.6, 150.5, 150.3, 136.6, 135.6, 134.3, 133.7, 133.4, 133.1, 132.4, 130.6, 129.7, 129.3, 128.8, 128.3, 127.9, 127.5, 127.0, 126.5, 126.2, 126.0, 125.7, 0.5. ³¹P NMR (DMSO-d₆): δ: -18.0 (s), -22.2 (s).

Preparation of 4Pd [MePd(pyridine)P(-6-SO₃-C₆H₃)(phenanthrene)₂]

PdMe₂(TMEDA) (0.063 g, 0.250 mmol) and ligand **4** (0.136 g, 0.250 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under an inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 30 min. Pyridine (0.02 g, 0.30 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. After adding 10 mL of Et₂O, the light brown precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.076 g (41%). ¹H NMR (DMSO-d₆): δ: 8.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Hortho pyridine), 8.40-8.15 (m, 4H, C(SO₃)-CH=CH-CH=CH-), 8.05-7.65 (m, 18H, HPa), 7.57 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, Hpara pyridine), 7.30 (dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 2H, H meta pyridine), 0.63 (d, $J_{PH} = 3.4$ Hz, 3H, Pd-Me). ¹³C NMR (DMSO-d₆): δ: 152.3, 149.5, 135.3, 134.8, 132.3, 132.1, 130.4, 129.8, 128.9, 128.6, 127.8, 127.6, 127.3, 127.2, 126.4, 126.2, 125.7, 125.4, 124.4, 123.2, 122.5, 122.0, 121.7, 0.6. ³¹P NMR (DMSO-d₆): δ: -8.88 (s), -11.45 (s).

Preparation of 5Pd [MePd(pyridine)P(-6-SO₃-C₆H₃)(anthracene)₂]

PdMe₂(TMEDA) (0.063 g, 0.250 mmol) and ligand **5** (0.136 g, 0.250 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under an inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 30 min. Pyridine (0.02 g, 0.30 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. After adding 10 mL of Et₂O, the yellow precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.069 g (37%). ¹H NMR (DMSO-d₆): δ: 9.26 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, Hortho pyridine), 8.96 - 8.65 (m, 4H, C(SO₃)-CH=CH-CH=CH), 8.82 (dd, ³*J* = 9.0 Hz, ³*J* = 3.5 Hz, 2H, H meta pyridine), 8.52-7.50 (m, 18H, HAn), 7.39 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, Hpara pyridine), 0.66 (d, *J*_{PH} = 3.0 Hz, 3H, Pd-Me). ¹³C NMR (DMSO-d₆): δ: 152.9, 152.8, 152.2, 149.9, 147.3, 139.7, 136.7, 135.9, 135.7, 135.0, 134.9, 134.6, 131.8, 131.7, 130.4, 129.9, 129.8, 129.7, 129.4, 128.7, 127.6, 127.4, 127.3, 126.8, 126.7, 126.4, 126.2, 125.9, 125.7, 125.4, 0.5. ³¹P NMR (DMSO-d₆): δ: -19.1 (s).

Polymerizations. Polymerizations were carried out in a stainless steel reactor (100 or 450 mL, Parr). Catalyst, toluene and eventually comonomer were added to a Schlenk flask in a nitrogen-filled glove box. The reactor, which was first dried and kept under nitrogen, was loaded with the toluene solution by cannula transfer from the Schlenk flask under nitrogen. The reactor was then sealed, pressurized with ethene, stirred and heated. The polymerizations were performed at constant pressure in the feed reactor and the activities were calculated from the rate of ethene consumption which was monitored by the decrease of the ethene pressure in the feed tank. Once the reaction was over, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were precipitated in four volumes of methanol, collected by centrifugation or filtered, washed with methanol and dried under vacuum.

Computational Details. All geometry optimizations were performed with the Gaussian03 suite of programs²⁸ using the B3LYP functional, which includes the

three-parameter gradient-corrected exchange functional of Becke [29] and the correlation functional of Lee, Yang, and Parr, which includes both local and nonlocal terms.³⁰ The basis set chosen was the standard 6-31+G**, which includes both polarization and diffuse functions. For the calculation of the Tolman angle, only the zwitterionic form of the phosphanes was considered. Solvent effects and neutral structures (sulfonic acid and non protonated phosphanes) were not calculated.

Supporting Information (APPENDICE A)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201000533>. Experimental results for the ring exchange process are available for download free of charge.

Acknowledgments

We are grateful to C. Tessier at Université Laval for crystallographic analysis. Computer resources for theoretical calculation were mainly provided by the Centre de Calcul Midi Pyrénées (CALMIP). This work was supported by the *Natural Sciences and Engineering Research Council* of Canada (NSERC). We thank the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) for a travel fellowship to L.P.

REFERENCES

- [1] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* 2000, 200, 1479-1493.
- [2] A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, *Chemical Reviews* 2009, 109, 5215-5244.
- [3] A. Berkefeld, S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 2538-2540.
- [4] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 267-268.
- [5] E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.* 2002, 744-745.
- [6] A. K. Hearley, R. J. Nowack, B. Rieger, *Organometallics* 2005, 24, 2755-2763.
- [7] N. T. Allen, T. C. Kirk, B. L. Goodall, L. H. McIntosh, (Ed.: R. a. Haas), Rohm and Haas, EP, 2007.
- [8] B. L. Goodall, N. T. Allen, D. M. Conner, T. C. Kirk, L. H. McIntosh, III, H. Shen, *Polym. Prepr.* 2007, 48, 202.
- [9] T. Kochi, K. Yoshimura, K. Nozaki, *Dalton Trans.* 2006, 25-27.
- [10] T. Kochi, S. Noda, K. Yoshimura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8948-8949.
- [11] S. Liu, S. Borkar, D. Newsham, H. Yennawar, A. Sen, *Organometallics* 2007, 26, 210-216.
- [12] K. M. Skupov, P. R. Marella, M. Simard, G. P. A. Yap, N. Allen, D. Conner, B. L. Goodall, J. P. Claverie, *Macromol. Rapid. Commun.* 2007, 28, 2033-2038.

- [13] R. Luo, A. Sen, *Macromolecules* 2007, 40, 154-156.
- [14] J. Vela, G. R. Lief, Z. Shen, R. F. Jordan, *Organometallics* 2007, 26, 6624-6635.
- [15] D. Guironnet, P. Roesle, T. Runzi, I. Gottker-Schnetmann, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 131, 422-423.
- [16] K. M. Skupov, J. Hobbs, P. Marella, D. Conner, S. Golisz, B. L. Goodall, J. P. Claverie, *Macromolecules* 2009, 42, 6953-6963.
- [17] T. Kochi, A. Nakamura, H. Ida, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7770-7771.
- [18] T. E. Müller, J. C. Green, D. M. P. Mingos, C. M. McPartlin, C. Whittingham, D. J. Williams, T. M. Woodroffe, *J. Organomet. Chem.* 1998, 551, 313-330.
- [19] None of the ligands show ^{31}P - ^1H coupling (expected $J_{\text{PH}} \sim 500$ Hz) by either ^1H or proton coupled ^{31}P NMR, probably because the intermolecular proton exchange is fast.
- [20] T. E. Müller, F. Ingold, S. Menzer, D. M. P. Mingos, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.* 1997, 528, 163-178.
- [21] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 1977, 77, 313-348.
- [22] D. M. P. Mingos, T. E. Müller, *Journal of Organometallic Chemistry* 1995, 500, 251-259.
- [23] D. K. Newsham, S. Borkar, A. Sen, D. M. Conner, B. L. Goodall, *Organometallics* 2007, 26, 3636-3638.
- [24] The phosphane **1** is partially water soluble, which led to the isolation of a by-product during ligand workup in our 2007 report (ref. 12).

- [25] R. Soula, J. P. Broyer, M. F. Llauro, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules* 2001, 34, 2438-2442.
- [26] Y. H. Kim, T. H. Kim, B. Y. Lee, D. Woodmansee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics* 2002, 21, 3082-3084.
- [27] W. De Graaf, J. Boersma, n. Smeets, J. J. Wilberth, A. L. Spek, G. Van Koten, *Organometallics* 1989, 8, 2907-2917.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. J. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C02*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2007.
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652.
- [30] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.

CHAPITRE III

ARTICLE SCIENTIFIQUE (COMMUNICATION)

A Ruthenium Catalyst Yielding Crosslinked Polyethylene

Laurence Piche, Jean-Christophe Daigle and Jerome P. Claverie

NanoQAM, Quebec Center for Functional Materials, Department of Chemistry, University of Quebec in Montreal, Succ Centre Ville, PO Box 8888, Montreal, QC, H3C3P8, Canada. Fax: 514 9874054

Chemical Communications, 2011, 47, 7836–7838

Received 23rd March 2011, Accepted 18th May 2011

Cet article de recherche porte sur la synthèse et la caractérisation d'un nouveau complexe de ruthénium comportant des ligands phosphines d'aryle sulfonate. Ce complexe a été utilisé pour catalyser la polymérisation de l'éthylène. Le polymère obtenu possède des masses molaires très élevées et est réticulé.

J'ai synthétisé et caractérisé les ligands et les complexes de ruthénium correspondants (RMN, ESI-MS, MALDI-TOF, IR). J'ai aussi fait les tests du degré de gonflement sur les polymères. Jean-Christophe Daigle, un étudiant au Ph.D., a fait les tests de polymérisation et a participé à l'analyse des polymères (RMN, DSC, GPC, dosage de l'aluminium par ICP).

Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice B) a été rédigé par Jérôme Claverie et moi-même.

INTRODUCTION

More than 50 years after the discovery of Ziegler and Natta on olefin polymerization, the quest for insertion-coordination catalysts capable of providing extended control over the polymer structure is still ongoing [1]. Olefin polymerization catalyzed by late transition metals has attracted much interest and opened the way to a myriad of new catalysts [2]. These catalysts are not only more robust towards impurities, but also allow the copolymerization of ethene with polar monomers. The majority of those catalysts are based on Ni and Pd, but a major advance was reported by Brookhart [3] and Gibson [4] who simultaneously discovered very active bis(imino)pyridine Fe and Co precatalysts which can polymerize ethene in presence of methylaluminoxane (MAO) with activities comparable to the Ziegler-Natta system. By contrast to Ni, Pd, Fe and Co, the reactivity of Ru complexes in insertion polymerization has hardly been scrutinized. Nomura has reported that Ru complexes bearing bis(oxazoline)pyridine (pybox) ligands show very low activity for the polymerization of ethene upon activation with MAO (TON = 75 mol ethene/mol Ru) [5] Dias *et al* have demonstrated that bis(imino)pyridine Ru cationic alkyl complexes show no activity towards ethene insertion [6].

Since ruthenium possesses excellent functional group tolerance in olefin metathesis and has low moisture and air-sensitivities [7], while being approximately one third the price of palladium per mole, it would be very advantageous to develop Ru polymerization catalysts containing phosphane aryl sulfonate ligands with selectivities identical to those encountered with Pd. Indeed, phosphane aryl sulfonate Pd complexes exhibit unprecedented versatility, permitting the copolymerization of ethene with a wide variety of polar olefins [8-9]. To our knowledge, phosphane aryl sulfonate Ru polymerization catalysts have never been reported, but recently it has

been shown that Ru(IV) complexes bearing phosphane aryl sulfonate ligands can be used for catalytic regioselective allylation reactions [10]. We report herein a Ru phosphane aryl sulfonate complex that is active for the preparation of high-density polyethylene.

RESULTS AND DISCUSSION

Aryl sulfonate phosphane complex 1 was prepared in 87% yield by reaction of two equivalents of the aryl sulfonate phosphane ligand with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in dichloromethane (Figure 3.1). The ^{31}P NMR of the reaction mixture showed the disappearance of the signals corresponding to the starting materials and appearance of a new singlet at 27 ppm implying a symmetrical structure. Analogous reactions with RuCl_3 , $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$, or $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ as starting material generated again complex 1 but in lower yields. The elemental analysis of this orange compound agrees with the formula $\text{Ru}(-\text{PPh}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-)_2$. Thus, 1 is a dimeric or polymeric complex whereby bridging occurs via sulfonate units, as already reported in the case of Pd [11]. Further evidence for the structure was suggested from a matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight MALDI-TOF MS study of this compound in dichloromethane (Figure 3.2) [12]. In this case, only the monomeric form of 1 is detected.

Complex 1 reacts in the presence of water to form the well-defined mononuclear species 2 which can be crystallized from a layered acetone–water (1:1) solution (Figure 3.3). The structure can be described as a distorted octahedron with the PRuP angle being significantly larger than 90° and O7-Ru-O8 angle being smaller than 90° , probably as a consequence of the bulk of the aryl phosphane groups. Accordingly, bulkier *o*-sulfonated phosphanes $\text{Ar}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ where $\text{Ar} = \text{Ph}(o\text{-OMe})$ or $\text{Ar} = \text{Ph}[o\text{-C}_6\text{H}_3(2,6\text{-OMe})_2]$ only reacted in less than 10% yield with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ to form analogous Ru complexes. This is consistent with the important steric strain generated by the two chelating phosphanes in an octahedral environment.

The six membered cycles Ru(1)–P(1)–C(1)=C(2)–S(1)–O(1)– and Ru(1)–P(2)–C(19)=C(20)–S(2)–O(4)– adopt a half-boat conformation, with C(25) C(13) O(3) and O(5) in pseudo axial positions and C(31) C(7) O(2) and O(6) in pseudo equatorial positions. This half boat conformation has been reported for the majority of aryl sulfonate catalysts [9c,9e,9h,13]. It is surprising that the phosphane moieties are *cis* to each other as the strong *trans* influence ligands are expected to prefer *trans* positions with respect to each another.

The results of ethene polymerization are consigned in Table 3.1. The optimal conditions for polymerization were found to be 65 °C (run 1) at higher ethene pressure (comparing runs 2-4 to runs 5-8). Above 95°C, catalyst activity decreases (runs 10-12), due to catalyst decomposition. Overall, the polymerization were sluggish. After 30 minutes (run 9) only a minute amount of polymer was isolated. Consequently, polymerizations were conducted overnight. Control experiments involving Ru complex 1 without MAO (run 13), 1 with an aluminum alkyl (run 14) and ligand + MAO without any Ru source (run 15) only yielded trace amounts of solid material. Interestingly, polymerizations performed with precatalysts 1 or 2 gave similar results, both in terms of activity and polymer microstructure, and these two compounds were used interchangeably. These precatalysts are also very stable, and can even be stored in air at room temperature.

Most surprisingly, the resulting polymer does not appear to be fully soluble, even when gently stirred at 160 °C in trichlorobenzene, TCB, for 24 hours, conditions under which even ultra high molecular weight polyethylene is solubilized [14]. Evidence that the solid collected is indeed polyethylene stems from solid-state ¹³C NMR using magic-angle spinning (MAS) cross-polarization (CP) and direct

polarization (DP) sequences (Figure 3.4). The main resonance corresponds to crystalline polyethylene, whereas the small one convoluted in the main peak corresponds to amorphous polyethylene [15]. Importantly, no other peak could be detected by solid-state NMR, indicating that the polymer is 'linear' polyethylene. This is also confirmed by the presence of a high melting point (136°C) as measured by differential scanning calorimetry (DSC).

Since the polymer is not totally soluble, we have decided to measure its gel content (portion of polymer insoluble in the solvent) and its degree of swelling (which is the volume fraction of the swollen gel divided by the volume fraction of the dried gel). Analysis by high-temperature GPC has indicated that less than 20% of each polymer sample is soluble at 160°C in TCB (based on integration by differential refractometer). Thus, gel content is higher than 80% for each sample. The degree of swelling in xylene at 125°C after 48 hr was 15, 12 and 18 respectively for polymers from runs 1, 4 and 6, corresponding to a molecular weight of 10^4 to 4×10^4 g/mol between two crosslinks. Therefore, the polymer is only slightly crosslinked.

Only for run 1 and 6, the soluble fraction of the polymer was in sufficient amount to be analyzed by GPC. By comparing the number average degree of polymerization ($X_n = 21800$ for run 1, 12400 for run 6) to the ethene to catalyst ratio (2270 for run 1, 316 for run 6), it is clear that only a small fraction of the Ru is active. Interestingly, the soluble portion of run 1, analyzed by triple detection GPC has a high molecular weight ($M_n = 610,000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.3$). Mark-Houwink plot is linear, with a slope of 0.75 which corresponds to the plot of a polyethylene devoid of short branches. The absence of branches on the soluble portion of the polymer is consistent with the fact that the polymer is only slightly crosslinked.

When a preformed linear polyethylene sample ($M_n = 15400$ g/mol, PDI = 1.5) is contacted with the catalytic system (1 and 200 eq MAO, 80°C overnight) in the absence of ethene, its molecular weight distribution remains unchanged, indicating that crosslinking occurs concomitantly to the formation of the polymer. Attempts to isolate uncrosslinked polymer in the early stages of the reaction failed. When a polymerization was stopped after 30 minutes (run 9), the amount of polymer was insufficient for solubility testing and GPC analysis, but after 3 hour reaction time (run 10), the polymer was already found to be crosslinked.

One possibility to account for crosslinking is that the initiation step yields a growing chain metallated at both ends. After successive insertions and β -H elimination, an α - ω olefin is obtained. Reinsertion of this difunctional macromonomer could then be responsible for the presence of crosslinks. Such a mechanism would entail that α -olefins are incorporated by the Ru catalysts. Copolymerization of ethene and hexene catalyzed by 1 generates again an insoluble copolymer with a melting point of 88°C, as measured by DSC, indicating that this catalyst is capable of inserting hexene. However, we were not able to homopolymerize hexene with these catalysts. Although the suggested crosslinking mechanism is probable (but difficult to further elucidate due to the insoluble nature of the polymer), it is important to mention that in a recent paper, using DFT calculations, Heyndrickx and co-workers concluded that the classical Cossee-Arlman mechanism is improbable for low activity (bis(oxazoline)pyridine)RuCl₂(ethene) catalysts [16]. Copolymerization of ethene with norbornene by 1 was also performed. Once again, a crosslinked polymer was obtained and importantly no trace of soluble ROMP polynorbornene was detected by ¹H NMR.

CONCLUSION

To conclude, we found the first example of significantly active homogeneous ruthenium catalyst for the polymerization of ethene. Based on the analysis of the soluble fraction of the polymer, the catalyst generates high molecular weight polyethylene devoid of short branches. However, this polyethylene is crosslinked. This surprising finding has interesting repercussions for the preparation of novel polyolefins with unusual macromolecular architectures [17] and more importantly it addresses new mechanistic avenues concerning the reactivity of alkyl Ru complexes. In polymerization catalysis, it is often considered that Ru is suitable for ROMP only (even $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is an efficient catalyst for the ROMP of norbornene! [18]) but our finding offers a contrasted view of the reactivity of Ru complexes.

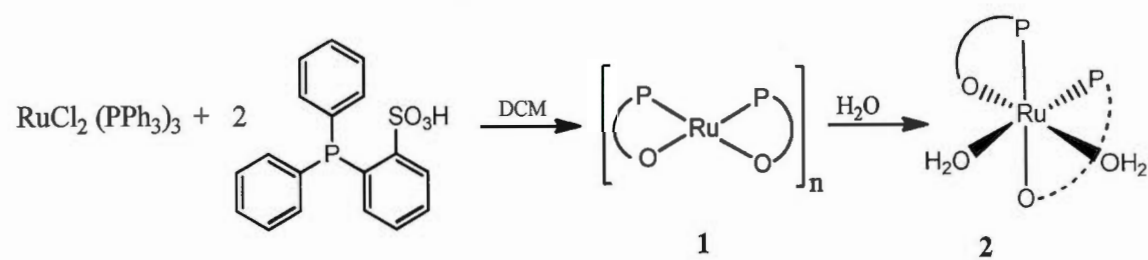


Figure 3.1 Ruthenium phosphane aryl sulfonate complexes.

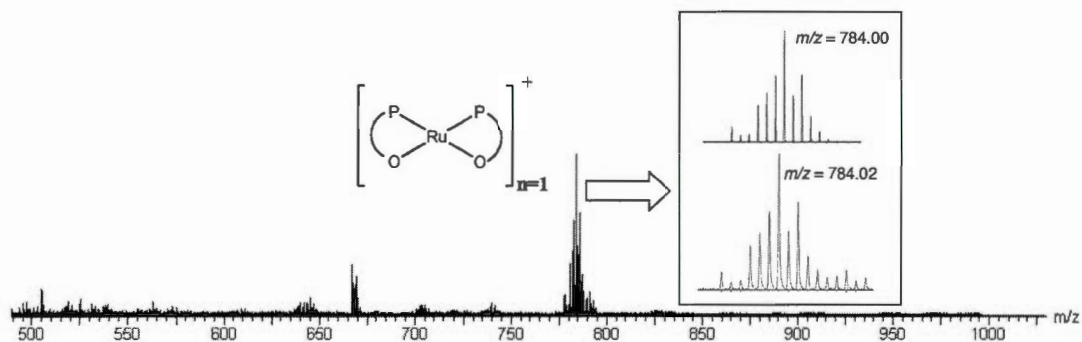


Figure 3.2 MALDI TOF mass spectrum of **1** (anthracene matrix, dichloromethane). Insets show isotope patterns for the molecular ion (top: simulated, bottom: observed).

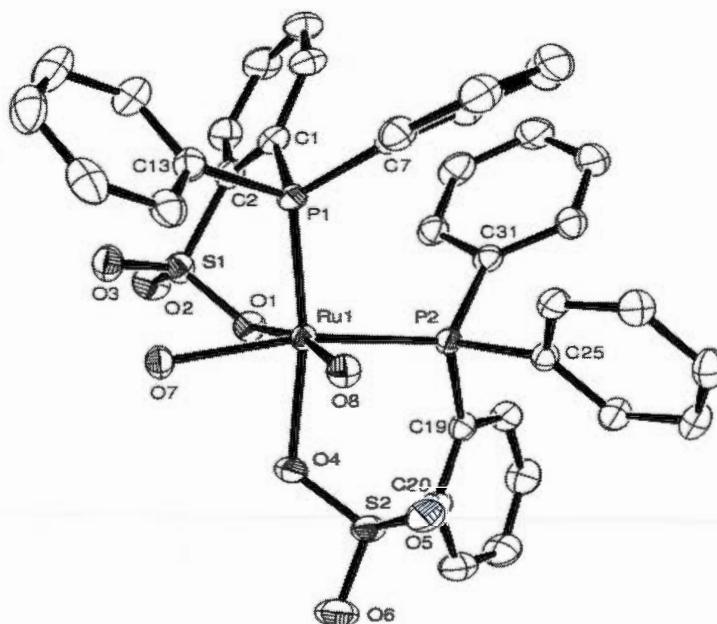


Figure 3.3 Thermal ellipsoids diagram (50%) of **2**. All hydrogen atoms and solvent are omitted for clarity. Selected bond distances (Å) and angles (°): Ru-P1 2.272(5), Ru(1)-P2 2.281(5), Ru(1)-O1 2.126(2), Ru(1)-O4 2.176(1); O(1)-Ru(1)-O(8) 168.91(6), P(1)-Ru-P(2) 98.57 (2), P(1)-Ru(1)-O(4) 171.07(4), O(1)-Ru(1)-P(1) 92.36(4), O(8)-Ru(1)-O(7) 84.18(6), O(1)-Ru(1)-P(2) 93.27(4).

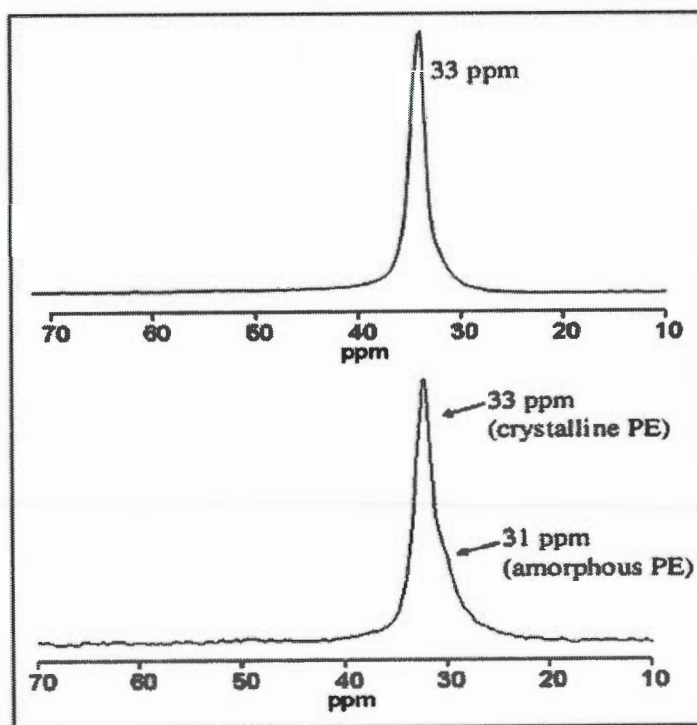


Figure 3.4 ^{13}C CP/MAS (above) and ^{13}C DP/MAS (below) Solid State NMR spectra of polyethylene (run 1).

Table 3.1 Ethene polymerization by Ru catalysts^[a]

run no.	complex (μmol)	cocatalyst ^[b] [Al/Ru]	T [$^{\circ}\text{C}$]	Ethene [atm]	Polymer weight (g)	TON [$\text{mol}_\text{P}/\text{mol}_{\text{Ru}}$]
1	1 (5)	1600	65 ^[c]	20	0.318	2270
2	2 (5)	300	50	20	0.078	560
3	2 (5)	300	80	20	0.097	696
4	1 (5)	300	95	20	0.070	505
5	1 (6)	150	65	7.5	0.044	316
6	1 (6)	300	65	7.5	0.063	392
7	2 (5)	900	65	7.5	0.035	255
8	2 (6)	1300	65	7.5	0.038	239
9	1 (10)	800	80	20	0.009	32 ^[d]
10	1 (10)	800	80	20	0.113	403 ^[e]
11	1 (10)	800	110	20	0.034	122
12	1 (10)	800	125	20	0.015	54
13	2 (5)	0	65	3.4	0	-
14 ^[b]	2 (5)	300	65	14	0	-
15	(5) ^[f]	300	65	3.4	0	-
16 ^[g]	2 (5)	300	80	20	0.155	1110
17 ^[h]	2 (5)	150	65	20	0.048	340

[a] Reaction conditions : solvent = toluene (50mL) overnight [b] Molar ratio of Al/Ru, cocatalyst is MAO except for run 14, for which it is AlEt_3 . [c] An important exotherm was observed. [d] Reaction time = 30 minutes [e] Reaction time = 180 minutes [f] 5 μmol of ligand was used instead of complex **1** [g] 2.5mL of hexene was added [h] 2.5g of norbornene was added.

Supporting information (APPENDICE B)

Electronic Supplementary Information (ESI) available: Experimental and crystallographic details. CCDC 809322, See DOI: 10.1039/b000000x/

Acknowledgements

This work was supported by NSERC (Discovery). LP and JCD thank NSERC and CSMO-caoutchouc-AEQ for financial support (individual PhD fellowships). We thank Prof D. Zargarian for insightful discussions.

Notes and references

- 1 L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1479.
- 2 a) A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5215; b) A. Berkefeld, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 2538.
- 3 B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 4049.
- 4 a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, *Chem. Commun.*, 1998, 849; b) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8728.
- 5 K. Nomura, S. Warit, Y. Imanishi, *Macromolecules*, 1999, 32, 4732.
- 6 E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics*, 2000, 19, 4995.
- 7 G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* 2010, 110, 1746
- 8 E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.*, 2002, 744.
- 9 a) D. Guironnet, T. Runzi, I. Gottker-Schnetmann, S. Mecking, *Chem. Commun.*, 2008, 4965; b) T. Kochi, K. Yoshimura, K. Nozaki, *Dalton Trans.* 2006, 25; c) J. Vela, G. R. Lief, Z. Shen, R. F. Jordan, *Organometallics*, 2007, 26, 6624; d) T. Kochi, S. Noda, K. Yoshimura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 8948; e) S. Liu, S. Borkar, D. Newsham, H. Yennawar, A. Sen, *Organometallics*, 2007, 26, 210; f) K. M. Skupov, P. R. Marella, M. Simard, G. P. A. Yap, N. Allen, D. Conner, B. L. Goodall, J. P. Claverie, *Macromol.*

- Rapid Commun., 2007, 28, 2033; g) A. K. Hearley, R. J. Nowack, B. Rieger, Organometallics, 2005, 24, 2755; h) L. Piche, J. C. Daigle, R. Poli, J. P. Claverie, Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 4595.
- 10 B. Sundararaju, M. Achard, B. Demerseman, L. Toupet, G. V. M. Sharma, C. Bruneau; Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 2782.
- 11 J. Vela, G. R. Lief, Z. Shen, R. F. Jordan, Organometallics, 2007, 26, 6624.
- 12 M. D. Eelman, J. M. Blacquiere, M. M. Moriarty, D. E. Fogg; Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 303.
- 13 T. Kochi, A. Nakamura, H. Ida, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 7770.
- 14 A commercial sample of Gur 4022 from Ticona ($M_n \sim 5 \cdot 10^6$ g/mol) is fully dissolved in less than 2h under similar conditions
- 15 H. W. Beckham, H. W. Spiess, Macromol. Chem. Phys., 1994, 195, 1471.
- 16 W. Heyndrickx, G. Occhipinti, Y. Minenkov, V. R. Jensen, J. Mol. Catal. A: Chem., 2010, 324, 64.
- 17 S. Morgan, Z. Ye, R. Subramanian, S. Zhu, Polym. Eng. Sci., 2009, 50, 911.
- 18 a) R. Soula, J. P. Claverie, Prog. Polym. Sci., 2003, 28, 619; b) A. D. Benedicto, J. P. Claverie, R. H. Grubbs, Macromolecules, 1995, 28, 500.

CHAPITRE IV

ARTICLE SCIENTIFIQUE (FULL PAPER)

Structure-Activity Relationship of Palladium Phosphine Sulfonates: Toward Highly Active Palladium-Based Polymerization Catalysts.

Laurence Piche, Jean-Christophe Daigle and Jerome P. Claverie*

Quebec Center for Functional Materials – NanoQAM, Department of Chemistry,
UQAM, Succ Centre Ville – CP 8888, Montreal, Qc, H3C3P8, Canada

Article en voie d'être soumis au journal : Journal of the American Chemical Society

Pour cet article, plusieurs nouveaux ligands de type phosphines sulfonées ($R_2P(C_6H_4-o-SO_3H)$) ont été préparés. Ces ligands ont ensuite été utilisés pour préparer les complexes de palladium $Pd[(P^O)MeL]$ correspondants. Les activités catalytiques de ces nouveaux complexes ont été testés pour l'homopolymérisation de l'éthylène ainsi que pour la copolymérisation de l'éthylène avec l'acrylate de méthyle. Les résultats obtenus ont servis à réaliser une étude systématique sur l'influence du substituant R de la phosphine sur l'activité catalytique et les masses molaires des polymères formés. Nous avons démontré que le catalyseur basé sur la phosphine ayant le caractère σ -donneur le plus élevé, $R = ^tBu$, présente une activité très élevée et permet la polymérisation de l'éthylène à température ambiante pour produire un polymère linéaire de haute masse molaire ($M_w = 116\,000\text{ g/mol}$).

J'ai synthétisé et caractérisé les phosphines et les complexes de palladium présentés dans cet article. J'ai réalisé les études mécanistiques RMN. Jean-Christophe Daigle, un étudiant au Ph. D., a effectué les expériences de polymérisation et la caractérisation des polymères par DSC et RMN. Le manuscrit a été rédigé par Jérôme Claverie et moi-même, incluant le matériel supplémentaire (Appendice C).

ABSTRACT

Palladium phosphine sulfonate $[R_2P(C_6H_4-o-SO_3)PdMeL]$ catalysts permit the copolymerization of an exceptional number of functional olefins with ethylene. However, these catalysts usually have reduced activity. We here have conducted a systematic study on the influence of the phosphine substituent, R, on activity and molecular weight. Phosphines with strong σ -donating character are shown to lead to the most active catalysts. Thus, the catalyst based on phosphine bis-*tert*-butylphosphanyl-benzenesulfonic acid ($R = {}^tBu$) exhibits unprecedented high activity, rapidly polymerizing ethylene at room temperature to yield a highly linear polymer of high molecular weight ($M_w = 116,000$ g/mol). The influence of the R group on the catalyst ability to incorporate methyl acrylate is also investigated.

INTRODUCTION

The evolution of olefin polymerization catalysis since Ziegler's discovery in 1953 has involved a prolific coupling of polymer science with organometallic chemistry. However, there are still no commercially viable catalysts for the controlled copolymerization of simple olefins with polar functional monomers [1]. Currently, commercial processes for the copolymerization of ethylene with polar monomers employ free radical processes which require extreme pressures and afford little or no control over polymer architecture (tacticity or crystallinity, blockiness, molecular weight and distribution thereof) and thus limit the range of materials performance available. Starting from 1995, Brookhart *et al* [2] reported that cationic nickel and palladium diimines were able to insert functional monomers such as acrylates. Due to chain-walking mechanism, the polymer was branched, with functionalities located at branch extremities. Thus, although these catalysts demonstrate the feasibility of the catalytic polymerization of polar olefins, they cannot be used to exert a control over polymer architecture. In 2002, Drent *et al* [3] reported that palladium aryl sulfonates permit the main-chain insertion of acrylates in polyethylene. This seminal report provoked a flurry of activity as these catalysts offer unique versatility, allowing main-chain insertion of an unprecedented number of functional monomers [1b,4]. However, further exploitation of these novel materials is hampered by the inherent moderate activity of the Drent type catalyst and the high cost of palladium. To overcome this problem, several strategies were investigated, such as the replacement of palladium by nickel [5] or ruthenium [4m] (resulting in catalysts that are unable to insert functional monomers) or by changing the ligand scaffold. For example, activity increases with less donating L ligands (Scheme 1, pyridine [4j] < lutidine [4a] < DMSO [6] ~ no ligand [7] – coordination by a sulfonate O lone pair). We have demonstrated that under typical polymerization conditions ($T = 85^{\circ}\text{C}$, $P = 10 - 20$ atm, $\text{cat} = 86 \mu\text{mol/L}$) the proportion of catalyst bound to pyridine to catalyst bound

to ethylene is approximately 98:2, thus removing completely pyridine results at best in a 50 fold improvement in activity [8]. However, to our knowledge, no in-depth study exists on the effect of the phosphine substituent (R group, Figure 4.1) on activity. We here present such structure-activity relationship which has led us to the discovery of two very active polymerization catalysts (**2g-lut** and **2h-lut**), one of them (**2g-lut**) being so active that it catalyzes the polymerization of ethylene at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSIONS

1. Preparation of the Ligands and the Catalysts.

For the sake of clarity, we have adopted the notation $Nx-L$ where N is a number indicating a ligand ($N=1$) or a well-defined Pd complex ($N=2$), where x is a letter designing the phosphine substitution pattern (scheme 1), and where L indicates which L ligand is bound to the catalyst (*pyr* for pyridine, *lut* for lutidine). While ligands **1a** [4j] **1b** [9], **1c** [4f], **1f** [4j], **1h** [10] and **1i** [9] and the corresponding palladium complexes **2a** [4j], **2b** [9], **2c** [4f], **2f** [4j], **2i** [9] were already described in literature, ligands **1d**, **1e** and **1g** and catalysts **2b-lut**, **2d-lut**, **2g-lut**, **2h-lut** were prepared for the first time for this study. Syntheses and characterization details are given in the supporting information section. We purposely decided to concentrate our attention to lutidine bound complexes, because they are more active than pyridine complexes. We found that DMSO complexes (eg **2h-DMSO**) were difficult to isolate in a pure form because of the difficulty of evaporating DMSO [6]. Pyridine bound catalysts were prepared by lutidine substitution (see below). Ligand **1e** was also prepared here for the first time, but, in line with its electron withdrawing character, it failed to react with $PdMeCl(cod)$ or with $PdMe_2(tmeda)$ to afford the corresponding Pd complex. All ligands and catalysts were extensively characterized by multidimensional NMR (1H , ^{13}C , ^{31}P), mass spectrometry and elemental analysis.

Suitable crystals for XRD structure determination were obtained for complex **2d** (Figure 4.4). The overall structure is quite similar to those of other $[(P^{\wedge}O)PdMe(L)]$ complexes with the palladium atom in a square-planar environment and the Me group in *trans* position to the sulfonate group. In this study, the influence of the phosphine substituent on catalytic activity is scrutinized. This influence should

be easily described by comparing Pd-P bond lengths for each catalysts (Table 4.1). Their ranking is unexpected as the most σ -donating phosphines (**1c**, **1f**) generate the complexes with the shortest Pd-P bonds. However, difference in bond lengths between each complex is small. The Pd-P bond is constrained by the presence of the Pd-O-S-C-C-P chelate and change in its length probably generates important ring strain in the chelate.

2. Experimental Mechanistic and Kinetic Studies

2.1 Displacement of lutidine by pyridine.

When **2h-lut** ($c = 1.3 \times 10^{-2}$ mol/L in CDCl_3) is contacted with pyridine (0.45 equivalent), lutidine is displaced quantitatively by pyridine, as expected for steric reasons (shorter Pd-N bonds for pyridine complexes rather than lutidine ones, Table 4.1, except for complex **2f-pyr**). This ligand substitution reaction could be monitored at 4°C over a period of 2 hours either by following by ^1H NMR the disappearance of Me signals in bound lutidine (2 singlets at $\delta = 3.12$ and 3.10 ppm) and appearance of free lutidine (1 singlet at $\delta = 2.51$ ppm), or by ^{31}P NMR (peaks at $\delta = 41.6$ ppm and 45.8 ppm for **2h-lut** and **2h-pyr** respectively). These data were fitted by a second-order kinetics ($k = 0.139 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, supporting information) as we [8] and Conley *et al* [12] have shown that ligand exchange occurs via an associative bimolecular pathway for palladium phosphine sulfonates. This relatively low value of k contrasts with the value of $2.3 \times 10^5 \text{ L/mol/s}$ reported by us for pyridine exchange at 4°C for catalyst **2a-pyr** [8]. For **2a-pyr**, free pyridine is in rapid exchange with bound pyridine at room temperature (coalescence at -50 °C), as observed by ^1H NMR spectroscopy, whereas for catalyst **2h-pyr** free pyridine and bound pyridine are in the slow exchange regime at 50 °C. For catalyst **2f-pyr**, coalescence is not yet reached at room temperature in CDCl_3 , and coalescence between free and bound pyridine occurs

at 60 °C in $C_2D_2Cl_4$ (supporting information). Notwithstanding the exact values of pyridine exchange rate for each catalyst, these data indicate that these rates drastically change with the nature of the phosphine (strong kinetic *trans* influence).

2.2 Removal of lutidine by $B(C_6F_5)_3$.

Since it is well-established that L ligands such as pyridine, and to a lesser extent lutidine,⁶ inhibit the reactivity of the catalyst by blocking its *cis*-coordination site, we endeavored to remove lutidine with the Lewis acid $B(C_6F_5)_3$ [7a]. At room temperature in CD_2Cl_2 or $CDCl_3$ formation of a dimeric Pd species (**2h-dim**) and $B(C_6F_5)_3 \cdot \text{lutidine}$ occurs over a period of a week ($[B(C_6F_5)_3] = 4.7 \times 10^{-2}$ mol/L and $[2h-lut] = 4.6 \times 10^{-2}$ mol/L in CD_2Cl_2). However, reaction occurs as soon as ethylene or methyl acrylate (MA) is introduced (Scheme 2). In this case, a mixture of **2h-lut**, **2h-dim** and **3** or **2h-eth** depending whether MA or ethylene is used is formed (for the sake of simplicity, Scheme 2 does not show reaction of **2h-lut** with $B(C_6F_5)_3$ and MA, but it occurs in a similar fashion to **2h-lut** + $B(C_6F_5)_3$ + ethylene). Therefore, ligand displacement from Pd occurs much faster when ethylene or MA is present, in conformity with the fact such reaction proceeds via an associative pathway. A Lewis base such as ethylene or MA is needed to displace lutidine which is then trapped by $B(C_6F_5)_3$. When reacting **2h-lut**, $B(C_6F_5)_3$ and ethylene, an important broadening of ethylene and lutidine resonances in 1H NMR spectra suggests that dynamic exchange processes take place for ethylene and for lutidine (between $B(C_6F_5)_3 \cdot \text{lutidine}$ and bound lutidine), indicating that reactions marked as **A** and **B** in Scheme 2 are equilibrated. Importantly, at no point during this study have we been able to unequivocally characterize a complex with MA or ethylene coordinated to Pd, even at temperatures as low as -40°C. Only lutidine containing species or dimeric species were observed.

When no fluorinated borane is used, catalysts **2a-pyr** ($C = 4.9 \times 10^{-2}$ mol/L in CD_2Cl_2), **2f-pyr** ($C = 3.7 \times 10^{-2}$ mol/L in $CDCl_3$) and **2h-lut** ($C = 3.1 \times 10^{-2}$ mol/L in $CDCl_3$) react very slowly with ethylene ($P = 50$ psi) at room temperature (growing chain observable after several days). By contrast, **2g-lut** ($C = 2.3 \times 10^{-2}$ mol/L in $CDCl_3$) does rapidly insert ethylene at room temperature (complete insertion of ethylene within several minutes) and even at $4^\circ C$. In all cases, the growing chain could be observed and characterized by 1H NMR (see supporting information): all attributions are in clear agreement with those published by Noda *et al.* [13].

2.3 Methyl Acrylate Insertion.

When **2h-lut** (12mg, 22 μ mol) is contacted with methyl acrylate (MA, 10 μ L, 0.11 mmol) at 353K, resonances for **3**, **3-mult** and **4** appear to the expense of the **2h-lut** Pd-Me resonance ($\delta = -0.05$ ppm, $J_{PH} = 3.09$ Hz). Compound **3** was easily distinguishable by a upfield triplet assigned to Pd-CH(CO₂Me)CH₂CH₃ ($\delta = -0.09$ ppm, $J_{HH} = 7.1$ Hz) whereas compound **4** exhibited a characteristic upfield doublet of doublets assigned to Pd-CH(CO₂Me)CH₃ ($\delta = 0.10$ ppm, $J_{HH} = 7.0$ Hz, $J_{PH} = 5.2$ Hz). The complete assignment of the non-aromatic region for compounds **3**, **3-mult** and **4** was based on careful examination of 1H NMR (^{31}P coupled and decoupled) and COSY spectra. Irradiation of the ^{31}P peak at $\delta = 39.7$ ppm (compound **4**) results in the simplification of the doublet of doublet corresponding to Pd-CH(CO₂Me)CH₃ into a doublet, indicating that this CH₃ group is coupled to a single CH group and to the phosphine (Figure 4.5). By contrast, the terminal methyl group in compound **3** is not coupled to phosphorous, but coupled to two enantiotopic CH₂ protons ($\delta = 0.4$ ppm and 1.3 ppm) in α of Pd-CH(CO₂Me). These assignments are consistent with those found by Johnson *et al.* [2b] for palladium diimines catalysts, by Noda *et al.* [13] for ethylene inserted into aryl phosphine sulfonate catalysts and by Guironnet *et al.* for MA inserted into aryl phosphine sulfonate catalysts [6,7b]. These assignments are

also supported by the evolution over time of the concentration of each species (Figure 4.6). In the first 15 minutes, [**2h-lut**] decreases and [**3**] increases rapidly to then reach a maximum, while [**4**] only increases later, which is consistent with reaction Scheme 3, whereby **4** is generated after β -H elimination, and therefore after **3**. Since no Pd-H could be detected (either by ^{31}P NMR, or by ^1H NMR), we have inferred that the insertion of the acrylate in the Pd-H is rapid [14]. In order to determine the kinetic constants k_1 , k_{mult} and $k_{\beta\text{H}}$, we have assumed identical rate constants (k_{mult}) for insertion of the acrylate into **3**, into **4** or even into **3-mult**. This assumption is reasonable because structural differences between these complexes are two carbons away from the carbon atom involved into the C-C making step. With this assumption in hand, k_1 and k_{mult} were found to be $0.12 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and $0.48 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ respectively. Importantly, these kinetic constants are apparent kinetic constants which contain terms relative to the preequilibrium between the lutidine complex and the acrylate. The fact that k_{mult} is four times greater than k_1 can be explained by the more facile lutidine dissociation from **3** relative to **2h-lut**, due to the greater bulk of the substituent *cis* to lutidine. Interestingly, $k_{\beta\text{H}}$ was found to be 0.088 min^{-1} : at 353K, the half life time of a chain is $\tau = 8$ minutes. During this period, complex **3** or **4** have inserted an average of $k_{\text{mult}} \cdot [\text{MA}] \cdot \tau \approx 0.25$ monomers. Thus, in Scheme 3, $n = 1.25$, which is consistent with the fact that *trans*-(MeO_2C)CH=CHCH₃ (corresponding to $n = 0$) is detected in the kinetic experiment performed with low MA concentration. Longer chain lengths should be obtained at higher MA concentration (see below).

3. Polymerization of Ethylene.

All catalysts were tested under similar conditions for the polymerization of ethylene; results are reported in Table 4.2. The pentafluorophenyl substituted ligand **1e** was tested using a catalytic system generated *in situ* in the presence of $\text{Pd}(\text{dba})_2$. The polymerization activity is very low ($3 \text{ g PE mmol Pd}^{-1} \text{ h}^{-1}$) and the reaction only

yielded trace amounts of a very low molecular weight product ($M_n = 530$ g/mol). With the exception of catalyst **2g-lut**, the optimal temperature range to maximize both PE yield and activity is in the interval 75-95 °C. By contrast, di-*tert* butyl substituted catalyst **2g-lut** is active over a wider range of temperatures, being able to rapidly polymerize ethylene at 30 °C (entry 8, table 4.2). At this temperature, the resulting polyethylene is highly linear, as shown by a high T_m of 135.8 °C with a high molecular weight of $M_n = 44\,700$ g/mol (being only surpassed by **2f-pyr**). Although peak activity of catalyst **2g-lut** at 30 °C is higher than all other ones at 85 °C, the catalyst decomposes rapidly, whereas other catalysts have life-times exceeding one hour (and greater than a day in certain cases, for example for catalyst **2f-pyr**). Our experimental setup does not permit to accurately record activities below room temperature (due to the lack of temperature stabilization), but it was found that **2g-lut** is capable of polymerizing ethylene at 4 °C. Comparing results of Table 4.2, it appears that electron-poor phosphines (**1e**, **1d** and **1i**) yield the least active catalysts, whereas electron-rich phosphines (**1c**, **1f** and **1g**) generate more active catalysts. Few complete structure-activity relationships for metal late transition polymerization catalysts have been reported in literature. In the case of cationic Pd diimines, Popeney *et al* have demonstrated that more e^- rich ligands yield somewhat more active catalysts (one order of magnitude between smaller and larger TOF) [15]. However, Gates *et al* have also shown that replacing a CH_3 fragment by a CF_3 fragment on the diimine leads to a significant activity increase, thus hinting that e^- deficient ligands result in more active catalysts [16]. In our case, it is necessary to clarify whether phosphine σ -bonding ability is truly at stake. Stretching frequency of *trans* CO in $LNi(CO)_3$ is often used as a measurement of L donating ability, however, stretch frequencies for most phosphines reported here have not been reported. Thus we have correlated our activity data with phosphine descriptors listed in the ligand knowledge base for monodentate P donors (LKB-P) [17]. We have compared each of our bidentate ligands with the corresponding trialkyl or triaryl phosphine: for example,

for ligand **1e**, descriptor values of $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ were used. The LKB-P lists 348 P-ligands for which 26 descriptors are reported. Some of these descriptors (He8_steric, e.g.) capture the influence of sterics, [18] whereas others (BE(B), Q(B fragm.), or $\Delta\text{A-P-A}$) correlate with σ -bonding ability of the ligand. Most descriptors (structural and thermodynamic parameters of Pd, Pt, Au and borane complexes) are influenced by several parameters at the same time (e.g. sterics, σ and π bonding).

Figure 4.7 illustrates the relationship of the logarithm of the polymerization activity to the descriptor having the lowest (A) and the highest (B) correlation factor r^2 . There is no correlation ($r^2 \sim 0$) between activity and the descriptor He8_steric. The He8_steric descriptor is the interaction energy between the ligand in its ground state conformation and a ring cluster of 8 He atoms. It has been shown to correlate well with Tolman cone angle, [18] and it is an acceptable descriptor to assess the influence of steric factors. Thus, in our case sterics does not play a role. The BE(B) descriptor describes the bond energy between BH_3 and the ligand (in kcal/mol). Since BH_3 is a small molecule (not prone to be influenced by sterics) and since its d orbitals are empty (no π bonding), this descriptor provides an accurate measurement of the σ -donating character of the phosphine. Interestingly, our activity data do not correlate favorably with descriptors involving Pd complexes ($0.02 < r^2 < 0.54$). Such descriptors include bond dissociation energy of the phosphine ligand from LPdCl_3^- , P-Pd and *trans* Cl-Pd bond lengths in this same complex. Bonding in LPdCl_3^- is of course influenced by σ -donation and π -acidity of the phosphine. To conclude this section, there is a one-to-one correspondence between activity of Pd phosphine sulfonates and σ -donating ability of the phosphine moiety. This is also supported by common-sense scrutiny of Table 4.2: the activities of alkylated **1h** and **1c** phosphines are significantly greater than those of aryl phosphines and *a fortiori* fluorinated aryl phosphines. However, it should also be mentioned that only seven experimental data

were exploited for the correlation (data for **1f** and for **1h** being currently unavailable in the LKB-P).

Comparing our molecular weight data with LKB-P did not yield readily interpretable results, one of the possible reasons being that the phosphine yielding the highest molecular weight (**1f**) is not available in the dataset. Principal component analysis (in order to correlate molecular weights with a subset of descriptors) was not meaningful due to the limited number of experimental points in comparison to the number of descriptors. The molecular weight data also did not correlate with Tolman cone angles: [19] for example $P(tBu)_3$ and $P(C_6F_5)_3$ have sensibly the same cone angle (182 and 184°) but polymers produced with **1e** and **1g** have very different molecular weights. In the past, we also have demonstrated using poly(arylated) phosphines (Ar = naphthyl, phenantryl and anthracenyl) that molecular weight does not increase when the bulk of the ligand increases [9]. We believe that the failure to correlate our molecular weight data with simple descriptors is likely due to our helplessness in measuring steric bulk specifically located in the axial faces of the complex (by opposition to steric bulk of the whole ligand which is captured by the cone angle). In this sense, one can anticipate that complex **2f**, which has one large-2,6-(OMe)₂C₆H₃ substituent extending directly above one of the Pd axial position (see XRay data of reference 4j) should yield very high molecular weight (as observed in Table 4.2).

4. Copolymerization of Ethylene with Methyl Acrylate.

The most active catalysts for ethylene polymerization were also found to be capable of inserting MA (Table 4.3). The influence of MA concentration, ethylene pressure and temperature on activity and MA incorporation has already been discussed in references 4j, 6 and 8. These exhaustive data were obtained with ligands

1a, **1b** and **1f** and they have not all been included in Table 4.3. In brief, to reach high MA incorporation, it is necessary to use the lowest ethylene pressure and the highest MA concentration possible during the reaction. These are clearly the reaction conditions which lead to the slowest possible reactions due to the large reactivity difference between ethylene and MA.

In general, the activity of catalysts in copolymerization parallels the activity in homopolymerization: **2h-lut** proving to be able to insert large amounts of MA with higher activities than other catalysts. In fact, this catalyst is so active that it is able to homo-oligomerize MA. The MA oligomer after purification (to remove BHT, the radical inhibitor added to prevent radical homopolymerization of MA) and characterization by ^1H NMR (using the assignments reported by Guironnet *et al.*[6]) was found to have an average degree of polymerization of 7 MA. Interestingly, in comparison to catalyst **1a**-DMSO which is also able to incorporate high amounts of MA into polyethylene, catalyst **2h-lut** yields polymers of higher molecular weight (compare entry 1 and 2 to 6, 7 and 8).

Although **2g-lut** was able to copolymerize ethylene and MA at 65 °C, only low MA incorporations were reached. Insertion of acrylate in the Pd-Me bond of **2g-lut** ($c = 2.3 \times 10^{-2}$ mol/L) does not occur in CDCl_3 at room temperature. It is conceivable that for **2g-lut**, insertion of MA is more difficult than insertion of ethylene because of the steric congestion imparted by the two *tert*-butyl groups. This was also previously reported by us for catalyst **2f-pyr** [4j].

CONCLUSIONS

In this paper we have clearly illustrated the influence of σ -donating character of the phosphine ligand on the catalytic polymerization activity of phosphine Pd sulfonates. Thus, the best donor phosphine ligand, bearing two *tert*-butyl substituents exhibits an unprecedented activity at room temperature whereas all other catalysts function at 80-100 °C. Furthermore, highly active catalyst **2g-lut**, bearing one phenyl and one *tert*-butyl substituent is sufficiently active to incorporate MA in large amounts, and even to homopolymerize MA. The discovery of these new catalysts should facilitate the preparation and the study of functional materials based on polyolefins which so far was only prepared in low yield, due to the low activity of the Pd catalysts.

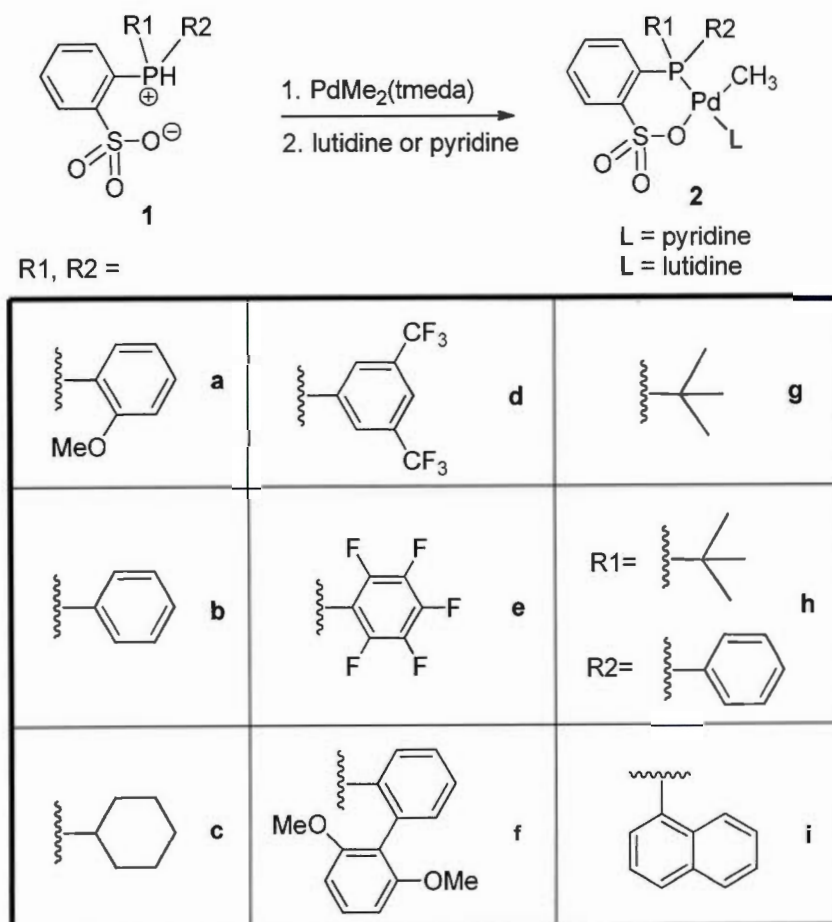


Figure 4.1 Ligands and Catalysts Prepared in This Study

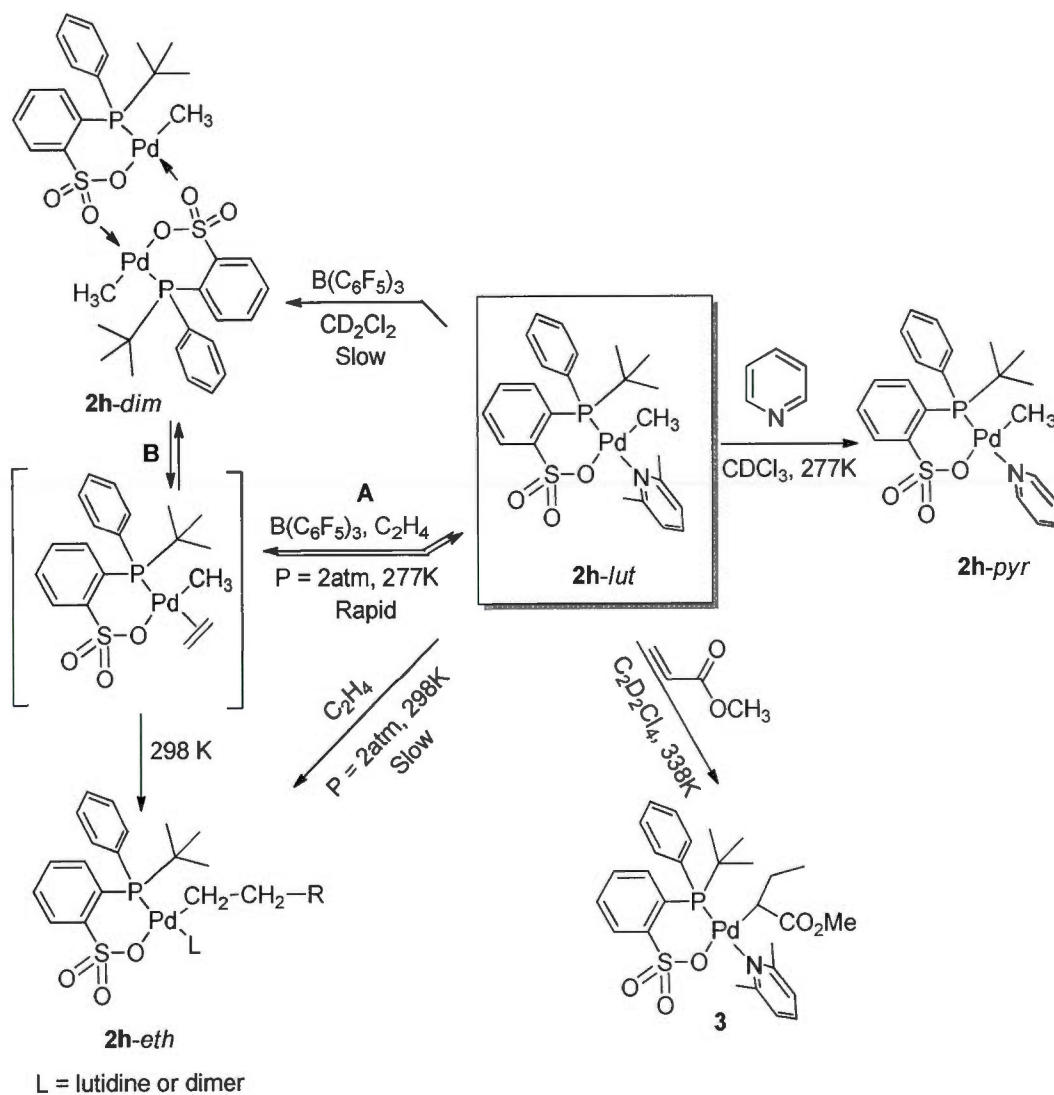


Figure 4.2 Survey of the reactivity of **2h-lut**

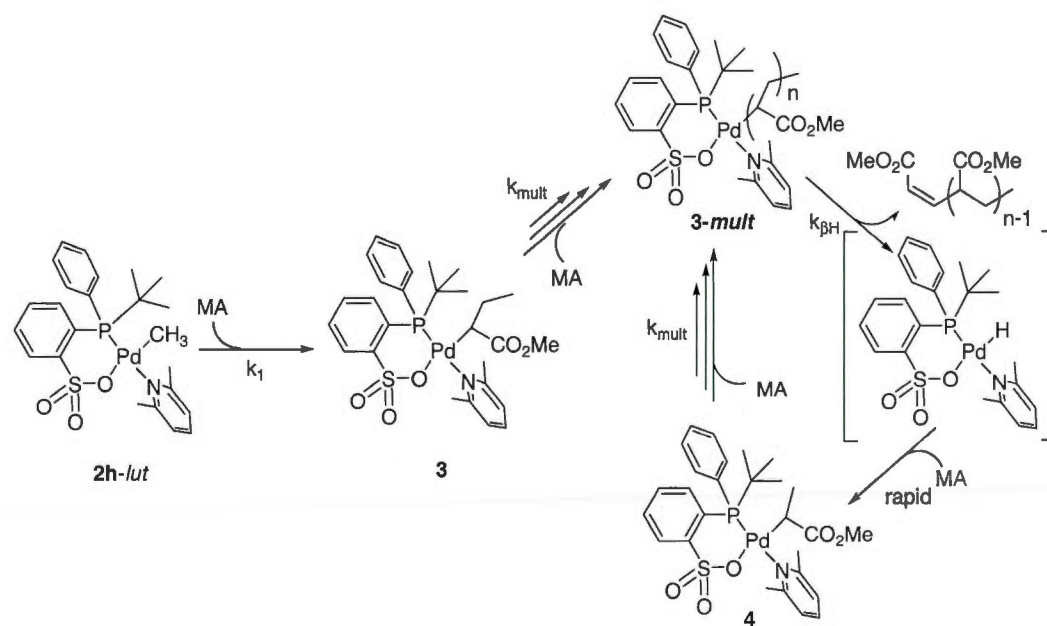


Figure 4.3 Reaction of **2h-lut** with MA

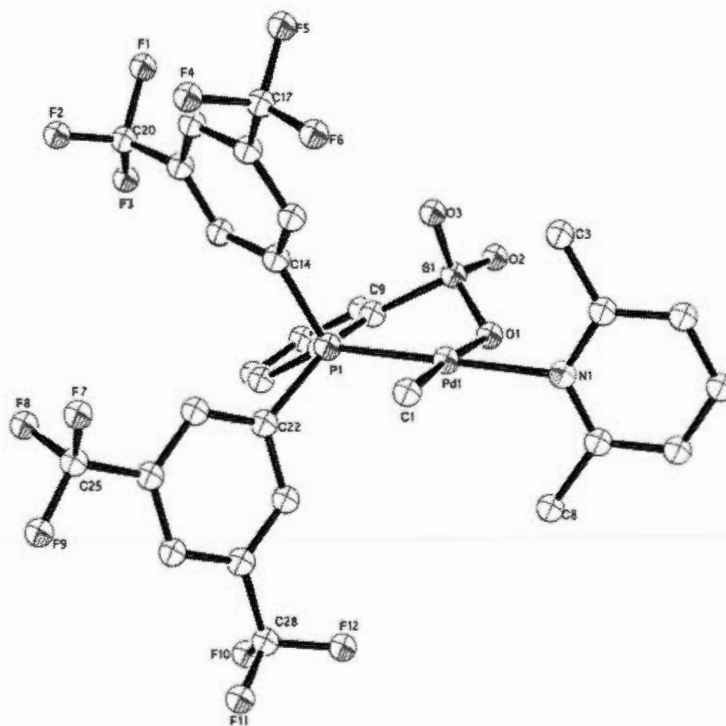


Figure 4.4 ORTEP view of 2d-lut. Hydrogen atoms are omitted. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Pd(1)-C(1) 2.102(5), Pd(1)-P(1) 2.2156(12), Pd(1)-N(1) 2.128(4), Pd(1)-O(1) 2.159(3), S(1)-O(1) 1.433(4), S(1)-O(2) 1.452(4), S(1)-O(3) 1.485(4), C(1)-Pd(1)-N(1) 90.39, O(1)-Pd(1)-P(1) 93.61, C(1)-Pd(1)-P(1) 89.93, N(1)-Pd(1)-O(1) 86.06.

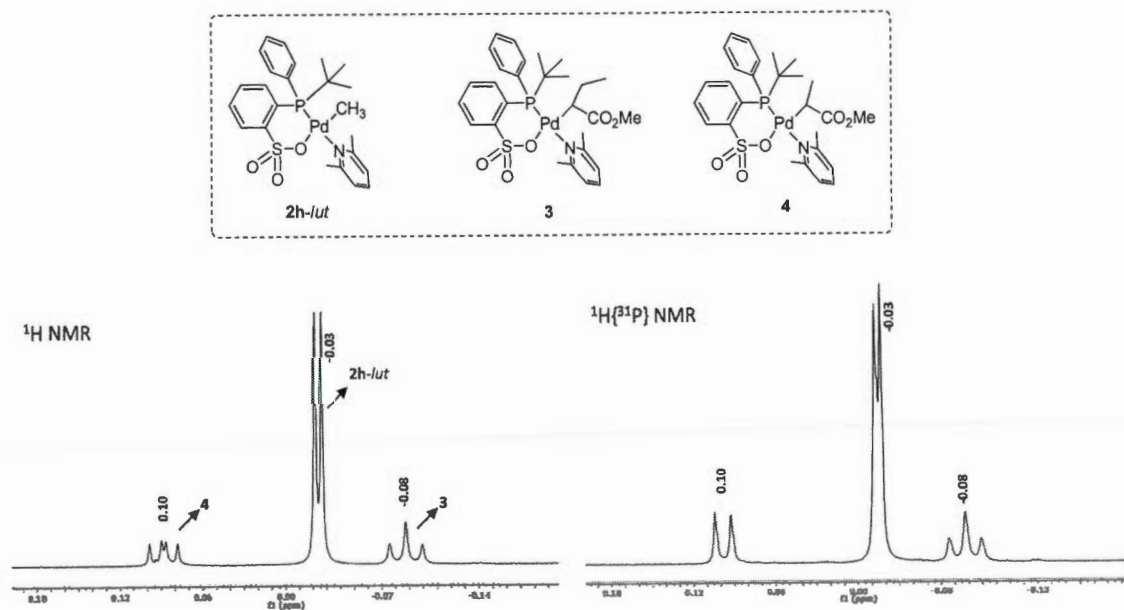


Figure 4.5 ^1H and $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR spectra of 2h-lut, 3 and 4 (in TCE-d_2). Chemical shifts relative to TCE-d_2 .

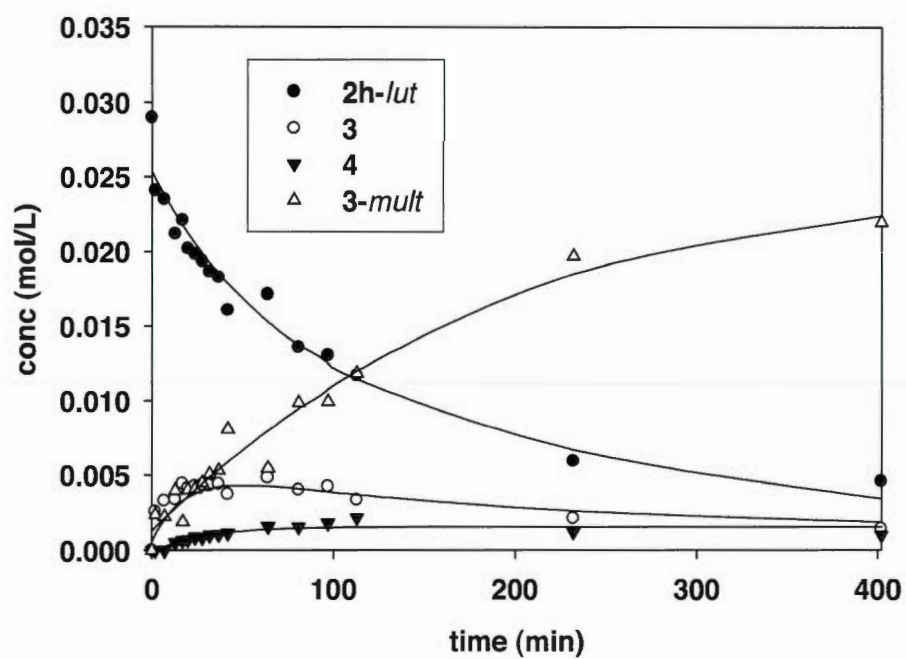


Figure 4.6 Concentration of 2h-lut, 3, 3-mult and 4 over time

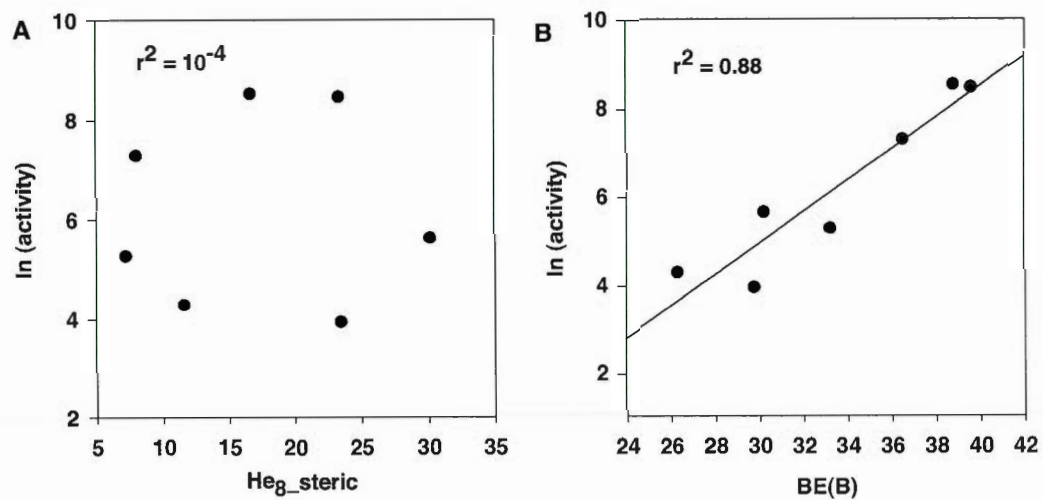


Figure 4.7 $\ln(\text{Activity})$ (in $\text{gPE mmolPd}^{-1} \text{h}^{-1}$) vs He8_steric (A) and BE(B) descriptors. Values of the descriptors of each ligand can be found in reference 17.

Table 4.1 Comparison of Experimental Pd-P and Pd-N Lengths (Å) of Palladium Phosphine Sulfonate Complexes

Catalyst	Pd-P (Å)	Pd-N (Å)	X-ray source
2c-lut	2.234	2.138	[4f]
2a-pyr	2.2317 (12)	2.108 (3)	[11]
2f-pyr	2.2313 (15)	2.131 (4)	[4j]
2b-pyr	2.229 (3)	2.110 (8)	[9]
2d-lut	2.2156 (12)	2.128 (4)	This paper

Table 4.2 Polymerization of Ethylene (T = 85 °C, P = 300 psi, in 200 mL toluene)

Entry	Catalyst	[Cat] (μmol)	Time (min)	Yield (g PE)	Act ^a	Act max ^b	Tm (°C)	M _n ($\times 10^3$)	M _w /M _n
1	2a-pyr	10.0	60	2.1	210	275	129.0	18.2	2.8
2	2b-pyr	10.8	60	11.1	1027	1430	128.2	9.3	1.7
3	2c-lut	9.1	90	22.0	1611	4,900	131.3	12.4	2.0
4	2d-lut	6.1	60	1.03	170	191	128.9	4.9	1.5
5*	1e	23	60	0.06	3	71	^d	0.53	2.2
6	2f-lut	10.0	60	10.4	1040	1820	133.5	227	3.9
7	2g-lut	6.4	30	3.60	1125	4600	132.4	6.6	3.9
8 ^c	2g-lut	6.4	15	0.3	188	25000	135.8	44.7	2.6
9	2h-lut	6.4	60	30.0	4714	18,000	129.8	14.6	2.3
10	2i-pyr	15	60	0.72	48	< 100	128.7	5	1.4

^a Average activity in $\text{g}_{\text{PE}} \text{mmol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ^b Maximum instantaneous activity recorded after ethylene dissolution; in $\text{g}_{\text{PE}} \text{mmol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ^c T = 30°C^d Not determined due to the low amount of sample

Table 4.3 Copolymerization of Ethylene with Methyl Acrylate

Entry	Catalyst	n(μ mol)	[MA] Mol/L	P _E (psi)	temp (°C)	Time (min)	Yield (g polymer)	Act max	M _n ^b (x 10 ³) g/mol	M _w /M _n ^b	MA mol% ^c
1	2a-pyr	27.5	0.11	100	100	120	0.65	27	8.9	2.7	2.6
2	2a-pyr	27.5	0.46	60	100	120	0.10	27	4.9	2.2	9.6
3	2b-lut	21.0	0.60	100	100	120	0.18	11	3.5	2.0	9.0
4	2b-lut	14.1	0.11	110	100	60	1.1	120	3.2	2.1	2.2
5	2d-lut	24.1	0.60	100	85	90	0.01	< 1	- ^a	- ^a	- ^a
6	2f-pyr	4.0	1.5	100	85	120	1.4	62	41.2	2.5	3.0
7	2h-lut	24.3	1.10	100	100	90	0.16	43	12.3	2.1	23.0
8	2h-lut	36.5	2.75	100	95	150	0.52	50	11.5	2.0	28.0
9	2h-lut	91.0	4.80	0	95	240	0.12	-	0.6 ^d	-	100
10	2g-lut	10.9	1.10	100	85	60	0.09	8.3	6.3	2.2	2.1
11	2g-lut	20.0	1.1	100	65	15	0.2	65	2.4	2.7	3.3

^a Not determined due to the low amount of sample^b Determined by GPC at 160°C in TCB^c Determined by ¹H NMR at 140°C in TCE-d₂.^d Determined by NMR, using the assignments published in ref. 6Activity in g_{PE} mmol_{Pd}⁻¹ h⁻¹

ASSOCIATED CONTENT (Appendix C)

Supporting Information. Detailed experimental procedures and analytical data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author claverie.jerome@uqam.ca

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by NSERC (Discovery program). LP and JCD kindly thank NSERC for graduate fellowships. We wish to thank Mr. Simard, Mrs. Ohlund, Mr. LeBlanc and Mr Kriuchkov for assistance with collection of XRay diffraction, mass spectrometry and GPC data.

REFERENCES

(1) (a) Boffa, L. S.; Novak, B. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1493; (b) Nakamura, A.; Ito, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215-5244.

(2) (a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415; (b) Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268; (c) Mecking, S.; Johnson, L. K.; Wang, L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888-899; (d) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.

(3) Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. *Chem. Commun.* **2002**, 744-745.

(4) (a) Kochi, T.; Noda, S.; Yoshimura, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8948-8949; (b) Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8946; (c) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15450; (d) Borkar, S.; Newsham, D. K.; Sen, A. *Organometallics* **2008**, *27*, 3331-3334; (e) Skupov, K. M.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2309-2310; (f) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14606-14607; (g) Bouilhac, C.; Runzi, T.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3589-3590; (h) Ito, S.; Kanazawa, M.; Kuroda, J. I.; Okumura, Y.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1232-1235; (i) Daigle, J. C.; Piche, L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1760-1762; (j) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 2033-2038; (k) Luo, S.; Vela, J.; Lief, G. R.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8946-8947; (l) Weng, W.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem.*

Soc. **2007**, *129*, 15450-15451; (m) L. Piche, J. C. Daigle, J. P. Claverie, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7836-7838.

(5) (a) Zhou, X.; Bontemps, S. b.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2008**, *27*, 4821-4824; (b) Guironnet, D.; Runzi, T.; Gottker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Chem. Commun.* **2008**, 4965-4967; (c) Noda, S.; Kochi, T.; Nozaki, K. *Organometallics* **2008**, *28*, 656-658.

(6) Guironnet, D.; Roesle, P.; Runzi, T.; Gottker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 422-423.

(7) (a) Vela, J.; Lief, G. R.; Shen, Z.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2007**, *26*, 6624-6635; (b) Guironnet, D.; Caporaso, L.; Neuwald, B.; Götter-Schnetmann, I.; Cavallo, L.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4418-4426.

(8) Skupov, K. M.; Hobbs, J.; Marella, P.; Conner, D.; Golisz, S.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6953-6963.

(9) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4595-4601.

(10) Sundararaju, B.; Tang, Z.; Achard, M.; Sharma, G. V. M.; Toupet, L.; Bruneau, C. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3141-3146.

(11) Newsham, D. K.; Borkar, S.; Sen, A.; Conner, D. M.; Goodall, B. L. *Organometallics* **2007**, *26*, 3636-3638.

(12) Conley, M. P.; Jordan, R. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3744-3746.

(13) Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14088-14100.

(14) It is well known that chain transfer can occur by two possible modes of chain transfer, either associative displacement from the olefin hydride intermediate requiring β -hydride elimination before ethylene coordination or direct β -hydride transfer to monomer from the alkyl-olefin complex.^{2d} The fact that we have indicated a Pd hydride in Scheme 3 should only be taken as an indication of chain transfer reaction and not as an indication that one or the other mechanism is predominant.

(15) Popeney, C.; Guan, Z. *Organometallics* **2005**, *24*, 1145.

(16) Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320-2334.

(17) Jover, J. s.; Fey, N.; Harvey, J. N.; Lloyd-Jones, G. C.; Orpen, A. G.; Owen-Smith, G. J. J.; Murray, P.; Hose, D. R. J.; Osborne, R.; Purdie, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 6245-6258.

(18) Fey, N.; Tsipis, A. C.; Harris, S. E.; Harvey, J. N.; Orpen, A. G.; Mansson, R. *A. Chem.--Eur. J* **2006**, *12*, 291-302.

(19) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.

CHAPITRE V

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

L'incorporation de petites quantités de monomères polaires dans la chaîne de polyéthylène linéaire permet d'en modifier drastiquement les propriétés. Dans les dernières années, un grand nombre de ces monomères ont été incorporés avec succès, incluant entre autres l'acrylate de méthyle [86], l'acétate de vinyle [93], l'acrylonitrile [96], l'anhydride maléique [129] et l'acide acrylique [129]. Les copolymères obtenus sont très attrayants car ils permettent d'accéder à des propriétés tout à fait nouvelles : la durabilité, l'hydrophobie et cristallinité du polyéthylène combinés à la fonctionnalité polaire (pouvoir d'adhérence accru, compatibilisation de charges inorganiques et de colorants, etc...). Ces polymères ne sont donc pas des curiosités de laboratoire, mais devraient connaître un essor industriel. Cependant, malgré les nombreux développements récents dans l'élaboration de nouveaux catalyseurs de copolymérisation de l'éthylène, il n'existe toujours pas de système catalytique dont les activités catalytiques soient assez élevées pour une éventuelle application commerciale. De plus, tous ces catalyseurs sont actuellement à base de palladium, un métal précieux très coûteux, ce qui limite aussi les possibilités d'une application industrielle.

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous avons tenté de répondre à ces deux limitations majeures. D'abord en mettant au point un nouveau catalyseur à base de palladium hautement actif pour la polymérisation de l'éthylène, mais surtout en formulant pour la première fois une relation structure-activité claire pour ce type de

catalyseurs, ensuite, en élaborant le premier complexe de ruthénium ayant une activité élevée pour la polymérisation de l'éthylène après activation au MAO.

5.1 Catalyseurs de polymérisation de l'éthylène à base de palladium

5.1.1 Homopolymérisation de l'éthylène

De nombreux catalyseurs de polymérisation de type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ ont été rapportés dans la littérature depuis la parution du système catalytique de Drent en 2002 [86]. Ce sujet a d'ailleurs fait l'objet d'une revue de la littérature en 2009 [7]. Ces catalyseurs présentent des activités catalytiques qui varient beaucoup selon les substituants organiques présents sur le ligand phosphine $\text{R}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$. Cependant, aucune relation structure-activité claire n'a encore été formulée pour ces catalyseurs.

En 2009, Nozaki a démontré que le remplacement des groupements aryles des phosphines sulfonées par des groupements alkyles (cyclohexyle dans ce cas) dans les complexes de type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ augmentait l'activité catalytique [93]. En 2011, Jordan et Piers ont tous deux préparé des complexes analogues aux catalyseurs de polymérisation à base de palladium phosphine sulfonate, mais en remplaçant le groupement sulfonate SO_3 par un groupement trifluoroborate RBF_3^- (figure 5.1) [130, 131]. Lorsque ces complexes sont placés en présence d'éthylène, le départ de la lutidine est lent et l'insertion d'éthylène se fait très lentement. Ce comportement est expliqué par les auteurs par la carence en électrons du groupement trifluoroborate qui rend le palladium pauvre en électron et donc plus fortement lié à la lutidine. Ces complexes dimérisent lentement l'éthylène en un mélange de butène et de propène à température et pression ambiante.

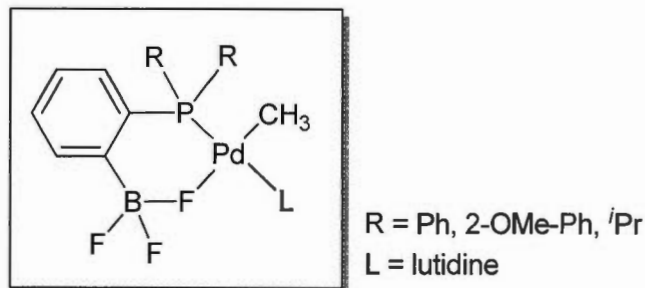


Figure 5.1: Structure générale des complexes avec un ligand phosphine trifluoroborate rapportés par Jordan et Piers.

Nous avons préparé une série de phosphines sulfonées de type $R_2P(C_6H_4-o-SO_3H)$ en variant les groupements R de façon à couvrir une vaste plage d'électronégativité. Nous avons commencé par nous attaquer à des phosphines polyaryliques, en pensant que la différence d'électronégativité entre les phosphines serait suffisante pour se faire sentir au niveau du palladium. De plus, ces phosphines sont très encombrées, et donc elles devraient permettre d'obtenir de très hautes masses molaires. Par exemple, le meilleur catalyseur salicylaldiminate de nickel, développé par Grubbs, contient un groupement anthracényle [39]. Dans notre cas, les résultats ont été décevants, puisque l'introduction de groupements polyaromatiques s'est traduite par une baisse d'activité des masses molaires, et ce, au prix d'un travail synthétique important. Nous avons donc décidé de nous attaquer à une vaste gamme de phosphines, afin de nous diriger vers des catalyseurs franchement plus actifs. La phosphine $(C_6F_5)_2P(C_6H_4-o-SO_3H)$ a été choisie en raison de son caractère donneur très faible alors que la phosphine $(tBu)_2P(C_6H_4-o-SO_3H)$ a quant à elle été retenue pour son fort caractère σ -donneur. En tout, 8 phosphines ont été préparées et utilisées pour synthétiser des complexes de type $Pd[P^O]MeL$, sauf dans le cas de la phosphine $(C_6F_5)_2P(C_6H_4-o-SO_3H)$ qui était trop pauvre pour réagir avec le

palladium. Ces phosphines et les complexes de palladium correspondants sont présentées à la figure 5.2.

Durant ce travail, nous nous sommes longuement interrogés sur la meilleure méthode de classement pour ces phosphines. La réponse est maintenant assez facile, au vu des résultats, mais cela était loin d'être le cas au début de ce projet. Ainsi, on pourrait classer les phosphines par la fréquence IR du CO *trans* à la phosphine dans $\text{Ni(CO)}_3\cdot\text{phosphine}$, la méthode usuelle de classification des phosphines. Cela aurait demandé de synthétiser du Ni(CO)_4 , une perspective peu réjouissante au vu de sa toxicité notoire. D'autres méthodes existent, comme par exemple les échelles à deux paramètres (ΔE et ΔC) mises au point par Drago [132]. Malheureusement, cette méthode est d'usage compliqué et seules quelques phosphines ont été répertoriées à ce jour. Nous nous sommes rapidement aperçus que les déplacements chimiques en RMN ^{31}P des ligands phosphines ainsi que les activités catalytiques des complexes de palladium correspondants sont étroitement reliés. Ces données sont rapportées au tableau 5.1. Il s'agit pour l'instant d'une corrélation empirique, sans réelle justification théorique. Il est important de mentionner ici que dans le cas de la phosphine $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$, l'activité catalytique fut testée *in situ* en présence de Pd(dba)_2 .

Le tableau 5.1 et la figure 5.3 montrent que les phosphines les moins donneuses présentent des déplacements chimiques décalés vers le champ fort alors que les déplacements chimiques des phosphines au caractère donneur élevé sont décalés vers le champ faible. Ce comportement est contraire à ce qui est normalement observé en RMN ^1H et ^{13}C . Cependant, comme il a été vu dans l'introduction, les déplacements chimiques en RMN ^{31}P dépendent de plusieurs paramètres dont la théorie sous-jacente n'est pas encore très bien comprise. Néanmoins, nous pouvons conclure qu'il existe une corrélation entre le déplacement chimique de la phosphine et

l'activité catalytique du complexe de palladium correspondant. Le graphique de la figure 5.3 démontre une corrélation claire entre l'activité moyenne des catalyseurs et leur déplacement chimique en RMN ^{31}P avec un r^2 de 0.849.

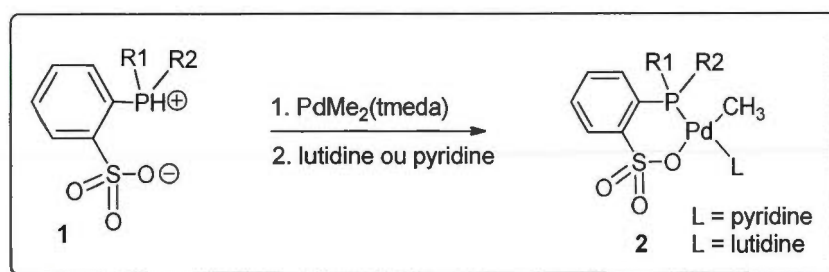
Comment expliquons-nous le parallèle entre déplacement chimique et activité catalytique ? Plus la phosphine est encombrée, plus son angle de cône augmente, et donc plus la liaison PR est hybridée sp^2 et non pas sp^3 . Par conséquent, avec l'augmentation d'encombrement stérique, le doublet électronique passe de sp^3 à p. Ceci explique pourquoi deux phosphines PMe_3 et $\text{P}(\text{tBu})_3$ ayant a priori des substituants d'électronégativité assez peu différente se retrouvent aux deux extrémités de l'échelle des déplacements chimiques. De même, on peut comprendre que les phosphines ayant des paires d'électron dans des orbitales de type p (i.e. plus hautes en énergie que sp^3) se trouvent à présenter un meilleur caractère donneur car il y a un meilleur appariement avec les niveaux d'énergie du métal.

Même si nous n'en comprenons pas toutes les raisons, la corrélation de l'activité avec le déplacement chimique nous a poussés à nous pencher vers des phosphines qui contiennent des groupements tBu . Le catalyseur le plus actif que nous rapportons contient la phosphine **g**, $(\text{tBu})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-SO}_3\text{H})$. Il faut ici mentionner que les activités indiquées dans le tableau 5.1 correspondent aux activités moyennes des différents catalyseurs préparés. L'activité moyenne correspond à la quantité de polymère produite par quantité de palladium sur une période de temps déterminée qui est ici exprimée en g PE / mmol Pd * h. Le catalyseur basé sur la phosphine **g** présente l'activité maximale la plus élevée, pouvant atteindre 25 000 g PE / mmol Pd * h. Ce catalyseur polymérise l'éthylène à température ambiante ainsi qu'à 4 °C alors que les autres catalyseurs de polymérisation à base de palladium contenant des phosphines sulfonées présentent une activité maximale vers 85 °C. D'autres essais de

polymérisation devront être réalisés sur ce catalyseur afin de connaître son activité à basse température. Nous avons aussi synthétisé pour la première fois le catalyseur contenant la phosphine **h**, $(^t\text{Bu})(\text{Ph})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$. Ce complexe présente une activité moyenne (4700 g PE / mmol Pd * h) surpassant celles de tous les catalyseurs de palladium contenant des ligands phosphine sulfonate publiés à ce jour. Ces deux complexes contenant les phosphines **g** et **h** avec des substituants *tert*-butyl sont donc les catalyseurs les plus actifs.

D'autres phosphines sulfonées devront être synthétisées afin de confirmer la relation structure-activité énoncée plus haut. Si on utilise le déplacement chimique en RMN ^{31}P comme une indication de l'électronégativité de la phosphine, il est possible de prévoir l'activité catalytique du complexe de palladium correspondant. Sachant que PCy_3 possède un déplacement chimique $\delta_{\text{P}} = 9$ comparativement à $\delta_{\text{P}} = -6$ pour PPh_3 , la phosphine $(\text{Cy})(^t\text{Bu})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$ devrait présenter un déplacement chimique plus élevé que $(\text{Ph})(^t\text{Bu})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$. L'activité du catalyseur correspondant devrait donc être plus élevée. La phosphine PMe_3 possède un déplacement chimique $\delta_{\text{P}} = -62$ ppm. Cependant, Tolman a rapporté que la phosphine PMe_3 était moins électronégative que PPh_3 [123]. La phosphine $\text{Me}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$ devra donc être préparée afin de connaître son déplacement chimique et son activité. Evidemment, l'emploi d'une phosphine aussi petite devrait avoir des conséquences importantes sur les masses molaires du polymère. Il serait aussi intéressant de préparer la série de phosphines $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^n\text{Pr}$ et ^nBu afin de vérifier l'influence sur l'activité catalytique. Est-ce que les phosphines de type $\text{R}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$ pour lesquelles $\text{R} = \text{Et}$ et $\text{R} = ^n\text{Pr}$ présenteront la même activité, sachant que PEt_3 et P^nPr_3 possèdent le même déplacement chimique en RMN ^{31}P ($\delta_{\text{P}} = -33$) ? Est-ce que l'activité du catalyseur basé sur la phosphine ^nBu sera beaucoup plus faible que celle du catalyseur basé sur la phosphine ^tBu sachant que $\text{P}(^n\text{Bu})_3$ a un déplacement chimique de $\delta_{\text{P}} = -33$ alors que $\text{P}(^t\text{Bu})_3$ a un déplacement chimique de $\delta_{\text{P}} = 63$?

On voit qu'en dévoilant une relation structure-activité, nous avons probablement découvert une clé permettant de mettre au point des catalyseurs de plus en plus actifs. Aussi, loin de boucler le futur des catalyseurs phosphine sulfonate de palladium, nous pensons que notre travail devrait mener à de nombreux autres catalyseurs, de plus en plus actifs. Néanmoins il faut garder en tête que comme toujours, la relation structure activité est exacte jusqu'à ce qu'une exception soit découverte !



$\text{R}_1, \text{R}_2 =$

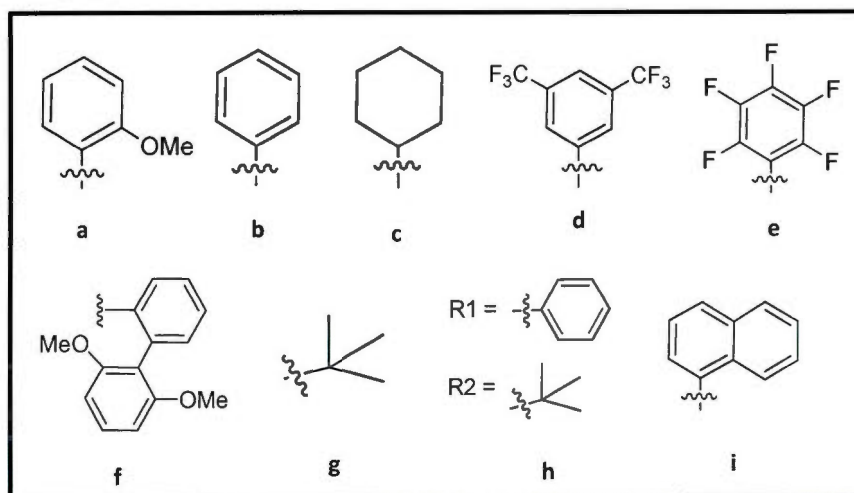


Figure 5.2 Structure des ligands phosphines et complexes de palladium de type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ correspondants.

Tableau 5.1 : Déplacement chimique en RMN ^{31}P et activité moyenne pour la polymérisation de l'éthylène (conditions expérimentales : $T = 85^\circ\text{C}$, $P = 300 \text{ psi}$, 1 heure) des complexes **2a** à **2h** (le complexe **2e** n'a pas été préparé: l'activité catalytique du ligand **1**^e fut testée *insitu* en présence de Pd_2dba_3).

Cat.	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Activité moyenne* $\text{g}_{\text{PE}}/\text{mmol}_{\text{Pd}}$
1e	(-45)	~ 0
2i	-20	50
2a	20	200
2d	27	200
2f	20	1000
2b	29	1000
2c	34	1600
2h	42	5000
2g	53	1125

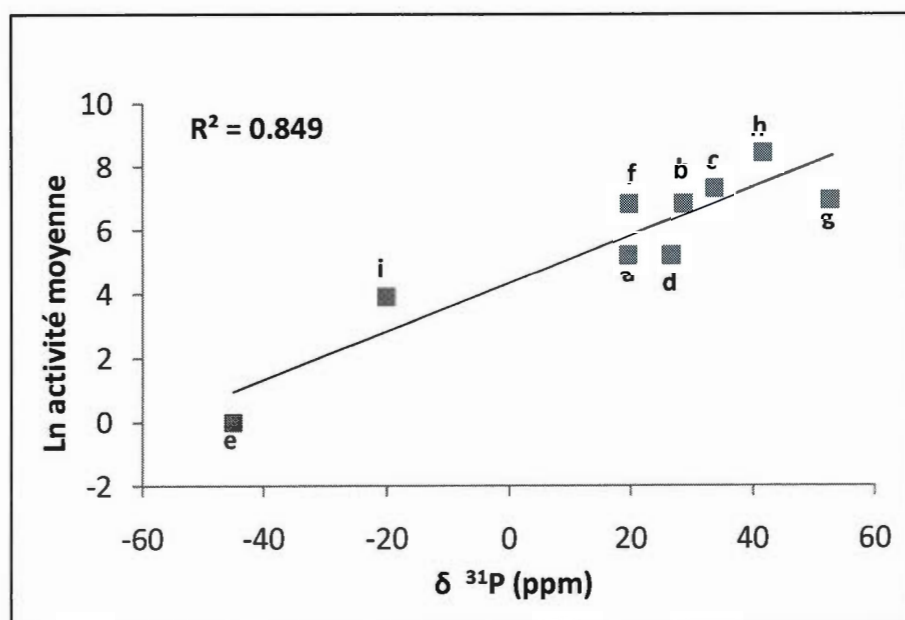


Figure 5.3 Ln de l'activité moyenne de plusieurs catalyseurs de type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ en fonction du déplacement chimique en RMN ^{31}P du catalyseur $\text{P}^{\wedge}\text{O}$.

5.1.2 Copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires

L'élaboration d'un système catalytique permettant d'incorporer des monomères polaires en quantité élevée dans la chaîne de polyéthylène sans compromettre l'activité catalytique et en conservant des masses molaires élevées est un défi qui persiste. En 2009, Mecking a utilisé un catalyseur de polymérisation de type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ ($\text{P}^{\wedge}\text{O} = 2\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, $\text{L} = \text{DMSO}$) pour préparer des copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle avec des taux d'insertion très élevés [97]. Il a rapporté une incorporation de MA de 52 mol % à $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 5 \text{ atm}$ et $[\text{MA}] = 5 \text{ mol/L}$. Le copolymère obtenu présentait un M_n de 1800 g/mol et un PDI de 1.6. L'activité observée était de 26 g / mmol * h. Il est à noter que les taux d'insertion rapportés avant cette publication atteignaient un maximum de 17%. Les études RMN ont permis de démontrer qu'il y a présence d'unités d'acrylate consécutives dans la chaîne de polymère linéaire. Ce catalyseur permet aussi de réaliser l'homooligomérisation du MA, vraisemblablement selon un mécanisme de coordination-insertion. Cependant, bien que ce catalyseur permette d'obtenir de hauts taux d'insertion, sa préparation demeure une limitation majeure comme il a été vu dans l'introduction. De plus, les activités catalytiques et les masses molaires obtenues demeurent faibles.

Nous avons rapporté un catalyseur de type $\text{Pd}[\text{P}^{\wedge}\text{O}]\text{MeL}$ où $\text{P}^{\wedge}\text{O} = (\text{tBu})(\text{Ph})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-SO}_3\text{H})$ et $\text{L} = \text{lutidine}$. Ce catalyseur permet de préparer des copolymères d'éthylène et d'acrylate de méthyle avec des taux d'insertions pouvant atteindre 28 % (activité = 14,2 g / mmol * h). Les masses molaires demeurent relativement élevées : par exemple, pour un taux d'insertion de 23 % (resp. 28%), $M_n = 12300 \text{ g / mol}$ (resp. 11500 g/mol). Ce catalyseur permet aussi de réaliser l'homooligomérisation de l'acrylate de méthyle. Pour le moment, ce catalyseur n'a été testé que pour la copolymérisation de l'éthylène avec l'acrylate de méthyle. Un

étudiant au Ph. D. dans notre groupe poursuivra les tests de copolymérisation avec d'autres monomères fonctionnalisés, par exemple l'acide vinyle phosphonique, un monomère qui n'a encore jamais été copolymérisé de façon catalytique avec l'éthylène.

5.2 Pré-catalyseurs de polymérisation de l'éthylène à base de ruthénium

Le remplacement du palladium par un métal moins coûteux dans les catalyseurs de copolymérisation de l'éthylène est un défi qui devra être surmonté avant de pouvoir envisager une application industrielle. Le ruthénium est un excellent candidat car son prix est approximativement le tiers de celui du palladium en mole. De plus, le ruthénium possède une excellente tolérance aux groupements fonctionnels et est peu sensible à l'air et à l'humidité dans les catalyseurs de métathèse d'oléfines [133]. Le seul complexe actif pour la polymérisation de l'éthylène qui était rapporté dans la littérature avant notre publication présentait une activité très faible après activation au MAO (75 mole d'éthylène par mole de ruthénium) [45]. Nous avons préparé des complexes de ruthénium contenant des ligands phosphine sulfonate de type $\text{Ru}[\text{P}^{\text{O}}]_n$ et $\text{Ru}[\text{P}^{\text{O}}]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ pour lesquels $\text{P}^{\text{O}} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-SO}_3\text{H})$. Après activation au MAO, ces complexes se sont avérés actifs pour la polymérisation de l'éthylène, générant du polyéthylène réticulé de très hautes masses molaires ($M_n = 610\,000$ g/mol). Les activités observées sont nettement plus élevées (jusqu'à 2200 mole d'éthylène par mole de ruthénium) que celles rapportées par Nomura *et al.* pour le complexe de ruthénium avec un ligand bis(oxazoline)pyridine. Ce complexe présente aussi l'avantage d'être stable à l'air contrairement aux catalyseurs de polymérisation à base de palladium. L'influence de la nature du ligand phosphine sulfonate n'a pas été étudiée pour ce système catalytique. Le remplacement des groupements $R = \text{Ph}$ par des groupements alkyles cycliques (par exemple le cyclohexyle) ou non (par exemple le *tert*-butyle) devra être étudié afin d'en connaître

l'influence sur l'activité catalytique. Les protocoles pour la synthèse des phosphines sulfonées et des complexes de ruthénium correspondants étant déjà établis, ce travail pourra facilement être réalisé par un prochain étudiant dans notre groupe de recherche.

5.3 Conclusions

Dans cette étude, de nombreux catalyseurs de polymérisation de l'éthylène et de copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires ont été synthétisés et caractérisés. Dans un premier temps, des catalyseurs à base de palladium de type $[R_2P(C_6H_4-o-SO_3)PdMeL]$ ont été préparés en variant les groupements R du ligand phosphine. Ces complexes de palladium ont été testés pour leur activité catalytique en homopolymérisation de l'éthylène et en copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires. Les résultats obtenus pour la polymérisation de l'éthylène ont permis d'établir une relation structure-activité en fonction des groupements R de la phosphine. Nous avons démontré que les phosphines avec des forts caractères σ -donneur conduisent aux catalyseurs les plus actifs. Nous avons aussi démontré que l'effet stérique des ligands phosphines n'influence pas l'activité catalytique. Nous avons rapporté un catalyseur très actif contenant deux groupements R = tBu qui permet de polymériser l'éthylène à température ambiante, générant un polymère très linéaire. Nous avons aussi rapporté un catalyseur contenant un groupement R = tBu et un groupement R = Ph qui est aussi très actif et qui permet d'incorporer d'importantes quantités d'acrylate de méthyle tout en conservant des masses molaires relativement élevées.

Dans un second temps, nous avons rapporté le premier catalyseur à base de ruthénium efficace pour la polymérisation de l'éthylène après activation au MAO. Ce complexe stable à l'air comportant des ligands phosphines d'aryle sulfonées génère du polyéthylène réticulé de très haute masse molaire.

La découverte de ces nouveaux systèmes catalytiques actifs pour la polymérisation et la copolymérisation de l'éthylène facilitera la préparation et l'étude de nouveaux matériaux fonctionnels à base de polyoléfines.

APPENDICE A

SUPPORTING INFORMATION FOR:

**Investigation of steric and electronic factors in palladium aryl sulfonate
phosphane ethene polymerization catalysts**

Laurence Piche, Jean-Christophe Daigle, Rinaldo Poli and Jerome P. Claverie*

European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 4595–4601

Crystallographic data

CCDC 779758 contains the supplementary crystallographic data for **1Pd**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Ring Exchange Process in Palladium Phosphane Sulfonate Catalysts

In the ring-inversion process, the -S-O-Pd-P-C=C- six-member ring flips from one conformer to another one. The ring inversion process appears clearly shown in ^1H and ^{13}C NMRs, where the two aromatic substituents are equivalent at high temperature, but inequivalent at low temperature (Figure 2). Using total band shape analysis, we were able to measure the rate of ring-inversion. This was done for two catalysts:

- catalyst **A** $\text{PdMe.py(PAr}_2\text{PhSO}_3\text{-)}$ with $\text{Ar} = \text{o-PhOMe}$
- catalyst **B** $\text{PdMe.py(PAr}_2\text{PhSO}_3\text{-)}$ with $\text{Ar} = \text{Ph(o-C}_6\text{H}_3(2,6\text{-OMe})_2)$

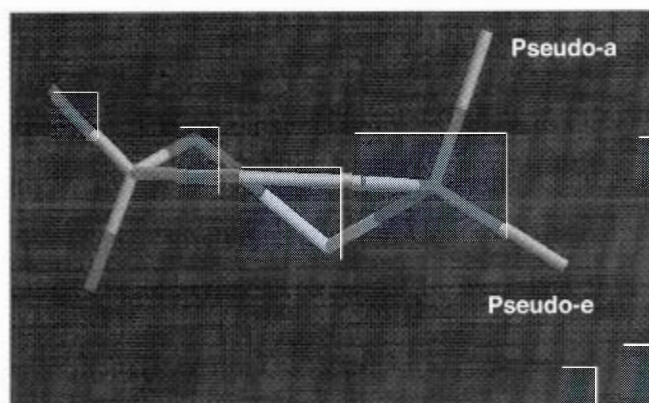


Figure A.1: 6-member ring -S-O-Pd-P-C=C- (extracted from **1Pd** X-ray structure). Yellow: S, Purple: P

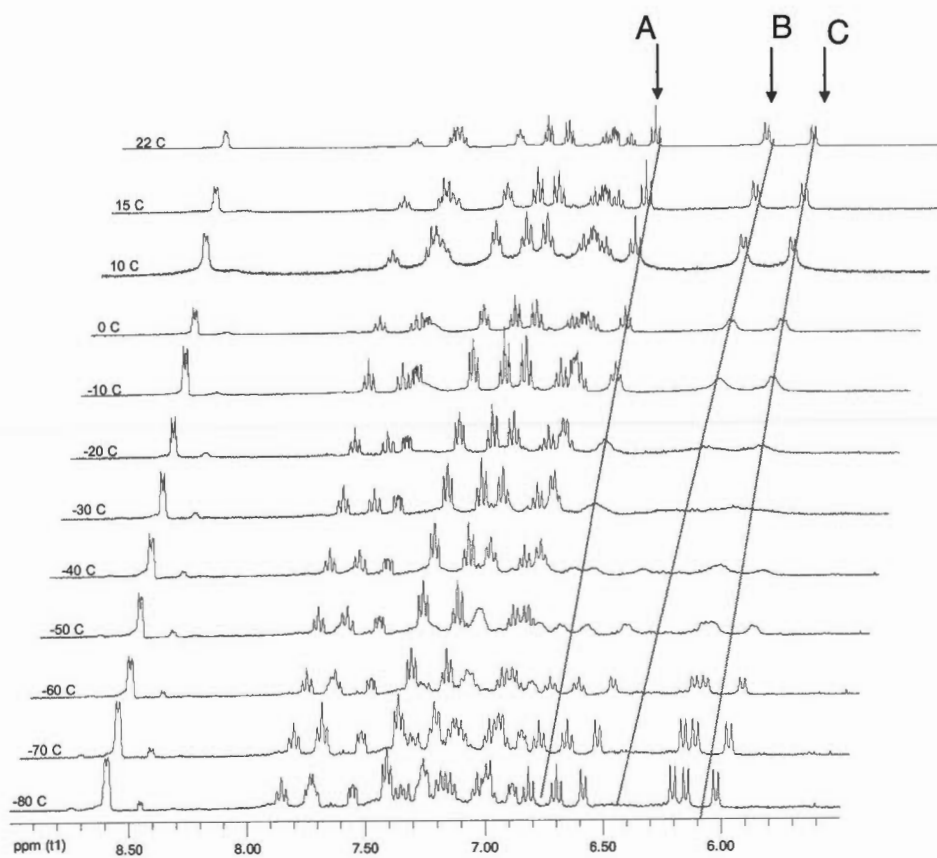


Figure A.2: NMR of Pd catalyst in THF-d₈. Protons A, B, and C: three aromatic protons on catalyst B.

Using total band shape analysis, we were able to measure the rate of ring-inversion. This has been done for several proton couples and carbon couples, thus leading to redundant rate constants for the same ring-inversion process (Figure 3 & 4). Based on this method, we could extract the activation parameters (Figure 5 and Table 1 and 2).

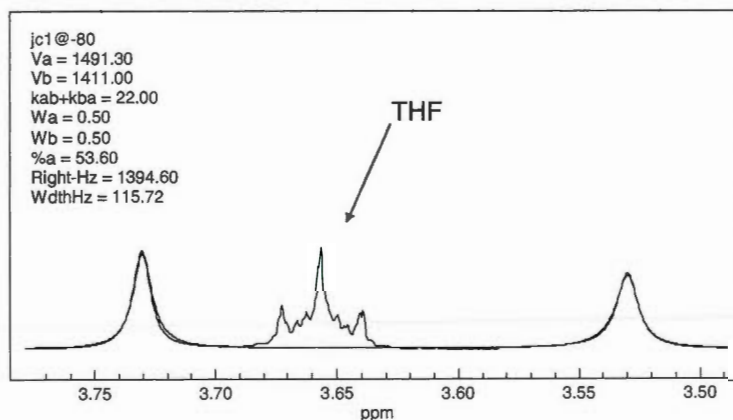


Figure A.3: Overlay of the simulated ^1H spectrum and experimental spectrum for **A** in CD_2Cl_2 at -80°C (OMe groups in slow exchange mode). Traces of THF from recrystallization are present.

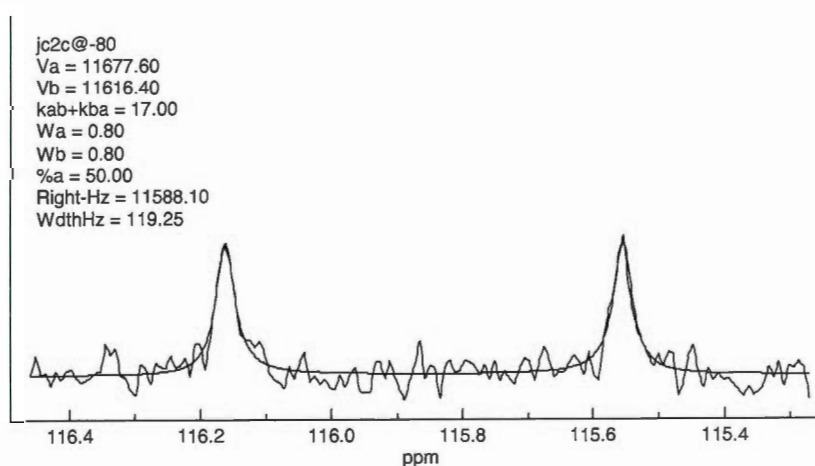


Figure A.4: Overlay of the simulated ^{13}C spectrum and experimental spectrum for **A** in CD_2Cl_2 at -80°C (para C on $\text{PC}_6\text{H}_4(\text{OMe})$).

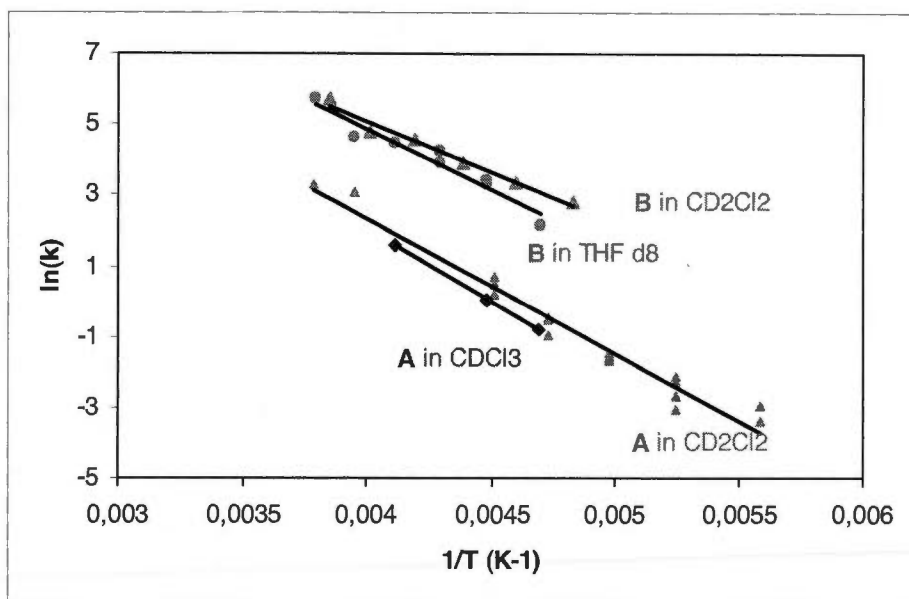


Figure A.5: Eyring Plot for the ring-inversion processes. The slope is $-\Delta H^\ddagger/R$ and the intercept is $\Delta S^\ddagger/R + \ln(k/h)$

Table A.1 Rate constants for the ring-inversion process (each number is the average of several measurements)

Catalyst	A	A	B	B
Solvent	CDCl ₃	CD ₂ Cl ₂	CD ₂ Cl ₂	THF-d ₈
	Rate constant in s ⁻¹			
-90	nm ¹	7	nm	nm
-80	nm	22	nm	nm
-70	nm	62	nm	nm
-60	195	158	16	10
-50	472	370	28	24
-40	nm	nm	50	49
-30	2311	nm	96	97
-20	nm	3200	123	182
-10	nm	5886	311	324
0	nm	nm	nm	553

1. nm: not measured

Table A.2 Activation parameters for the ring inversion process

System	Ea (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (eu)
A / CDCl_3	35.5	33.6	-46
A / CD_2Cl_2	33.7	31.9	-50
B /THF- d^8	28.0	26.2	-92
B / CD_2Cl_2	24.1	22.3	-112

APPENDICE B

SUPPLEMENTARY INFORMATION FOR:

A Ruthenium Catalyst Yielding Crosslinked Polyethylene

Laurence Piche, Jean-Christophe Daigle and Jerome P. Claverie*

Chemical Communications, 2011, 47, 7836–7838

Experimental Procedure

General Considerations All manipulations were done under inert atmosphere using standard Schlenck and cannula techniques. Dry, oxygen-free solvents were obtained using a Solvent Purification System from MBraun. ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded on a Varian Inova 600MHz spectrometer at ambient temperature. NMR spectra are reported relative to external 85% H_3PO_4 (^{31}P) or TMS (^1H , ^{13}C). RuCl_3 and $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ were bought from Strem Chemicals inc. and used without further purification. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ and 2-(diphenylphosphanyl)benzenesulfonic acid were synthesized according to published procedures [1-3].

All solid state-NMR spectra were obtained at room temperature on a Varian Inova spectrometer operating at 599.94 MHz for ^1H and 150.872 MHz for ^{13}C . A 4 mm magic-angle spinning double-resonance probe was used and samples were spun at 12 kHz. All spectra were recorded at room temperature using radio-frequency fields of 75 kHz on ^{13}C (for cross-polarization or direct excitation) and 87 kHz on ^1H (for cross-polarization and decoupling). The cross-polarization contact time was 1 ms and the acquisition time was 10 ms during which TPPM decoupling was applied. Recycle delays were 30 s and 15 s for direct-pulse or cross-polarization spectra respectively. All spectra were externally referenced with respect to TMS by setting the high frequency peak of adamantane to 38.56 ppm.

MALDI-MS analyses were performed using a Waters Micromass LR M@LDI TOF mass spectrometer. Data were collected in positive reflection mode. Matrix (anthracene) and analyte solutions were prepared in CH_2Cl_2 at concentrations of 10 and 1 mg/mL, respectively.

The molecular weight distributions were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC equipped with triple detection operating at 160 °C. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene, and separation was performed on three PolymerLabs Mixed B(-LS) columns. The dn/dc of pure linear polyethylene was found to be 0.106 mL/g at this temperature.

Differential scanning calorimetry measurements (DSC) of solid samples were performed on a DSC823e (TOPEM modulation) equipped with an FRS5 sample cell, a sample robot, a Julabo FT400 intracooler and an HRS7 sensor from Mettler Toledo. Samples were heated from -60 °C to 150 °C at a rate of 5 °C/minute and data were analyzed with STAR software. All reported values are for the second heating cycle.

Synthesis

Synthesis of 1: Inside a drybox, 0.240 g of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0.250 mmol) and 0.175 g of 2-(diphenylphosphanyl)benzenesulfonic acid (0.510 mmol) were weighed in a Schlenk flask, which was connected to a Schlenk line under a nitrogen atmosphere. Dry dichloromethane, DCM (10 ml) was added and the reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. Diethyl ether was then added to form an orange precipitate, which was filtered and washed three times with cold diethyl ether and dried *in vacuo*, yielding 170 mg of an orange powder (0.217 mmol) (87 %). ^1H NMR (Acetone- d_6): δ : 8.16 (s, 1H, C(SO₃)-CH-) 7.60-7.12 (m, 13H, H_{ortho+meta+para} Ph, H⁴-ArSO₃, H⁵-ArSO₃). ^{13}C NMR (CDCl₃): δ : 151.8, 134.47, 133.9, 133.5, 133.0, 132.9, 129.8, 129.6, 129.3, 128.6. ^{31}P NMR (Acetone- d_6): δ 28.3 (s). Anal Calcd : C, 55.2; H, 3.6. Found : C, 55.3; H, 4.2. Exact mass (MALDI TOF MS) : 784.00 calcd, 784.02 found.

Synthesis of 2: 0.250 g of **1** was dissolved in dichloromethane and 0.10 mL of water was added. The reaction mixture was stirred for 30 minutes and the solvent was removed *in vacuo*. The compound was obtained in analytically pure form.

^1H NMR (Acetone- d_6): δ : 8.2 (s), 7.6-7.1 (m). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ : 151.75, 134.47, 133.85, 133.50, 133.05, 132.90, 129.78, 129.60, 129.30, 128.62. ^{13}C NMR (Acetone- d_6): 151.9, 134.5, 133.0, 132.8, 129.8, 129.3, 128.7, 128.5. ^{31}P NMR (Acetone- d_6): δ 28.3 (s). Anal Calcd : C, 52.7; H, 3.9. Found : C, 52.6; H, 4.3. Exact mass (MALDI TOF MS) : 784.00 calcd (**2** – 2 H_2O), 784.02 found

Crystallization of **2**

A small amount of **1** was solubilized in acetone and water was added. After evaporation, suitable crystals of **2** for X-ray crystal structure determination were obtained.

Polymerizations

Polymerizations were carried out in a stainless steel reactor (100 mL, Parr). Catalyst, comonomer, MAO or AlEt_3 and toluene (50 mL) were added to a Schlenk flask in a nitrogen-filled glove box. Solid MAO was obtained by removing toluene and AlMe_3 under vacuum at 50 °C overnight from a commercial solution (10 wt.-%, Aldrich). The reactor, which was first dried and kept under nitrogen, was loaded with the toluene solution by cannula transfer from the Schlenk flask under nitrogen. The reactor was then sealed, pressurized with ethene, stirred and heated. The polymerizations were performed at constant pressure. At the end of the reaction, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. Precipitation of the polymer was performed according to a standard procedure used for UHMWPE [4] : the reaction mixture was poured into a solution containing ethanol (200 mL), HCl (37 %, 100 mL) and water (700 mL) and stirred overnight. The resulting polymer was filtered off and washed successively with water and EtOH and dried at 60 °C. The dried polymers were then washed by Soxhlet extraction overnight, using MeOH containing 10% HCl.

In order to assess whether the purification procedure successfully removed alumina from the polymer, Al content was titrated Inductive Coupled Plasma (ICP):

Aluminum titration of an isolated polymer (run 1): 128 ppm (0.0128%).

Aluminum titration of polymer which has not been precipitated in ethanol/HCl/water and not extracted in a Soxlet apparatus, but simply dried after reaction: 9500 ppm (0.95%).

Swelling experiments

The degree of swelling in xylene and molecular weight between crosslinks was determined according to published procedure.[5] In order to remove any uncrosslinked material, the polymer (200 mg) was stirred for 3 days in boiling *p*-

xylene containing 0.01% of di-*tert*-butyl-*p*-cresol as antioxidant. The gel was transferred to fresh *p*-xylene and allowed to equilibrate at 120 °C for 3 hours. The gel was then picked with a hook, transferred quickly to a stoppered bottle, and weighed (w_s). The sample was then extracted in chloroform for 12 hours to remove *p*-xylene, dried under vacuum at 50 °C, and weighed (w).

The degree of swelling is given by [6]:

$$\text{degree of swelling} = 1 + \left[\frac{w_s - w}{w} \frac{\rho}{\rho_0} \right]$$

where ρ and ρ_0 are respectively the density of solvent and polymer

The number of monomer units between two reticulation points is given by:[6]

$$L_{ret} = \frac{\frac{\phi_p}{2} - \phi_p^{1/3}}{\ln \phi_s + \phi_p + \chi \phi_p^2}$$

where ϕ_p and ϕ_s are respectively the volume fractions of the polymer and the solvent in the swollen gel and χ is the Flory Huggins parameter (0.71 in *p*-xylene at 120°C).

Figure B.1: DSC measure for PE prepared in run. 1

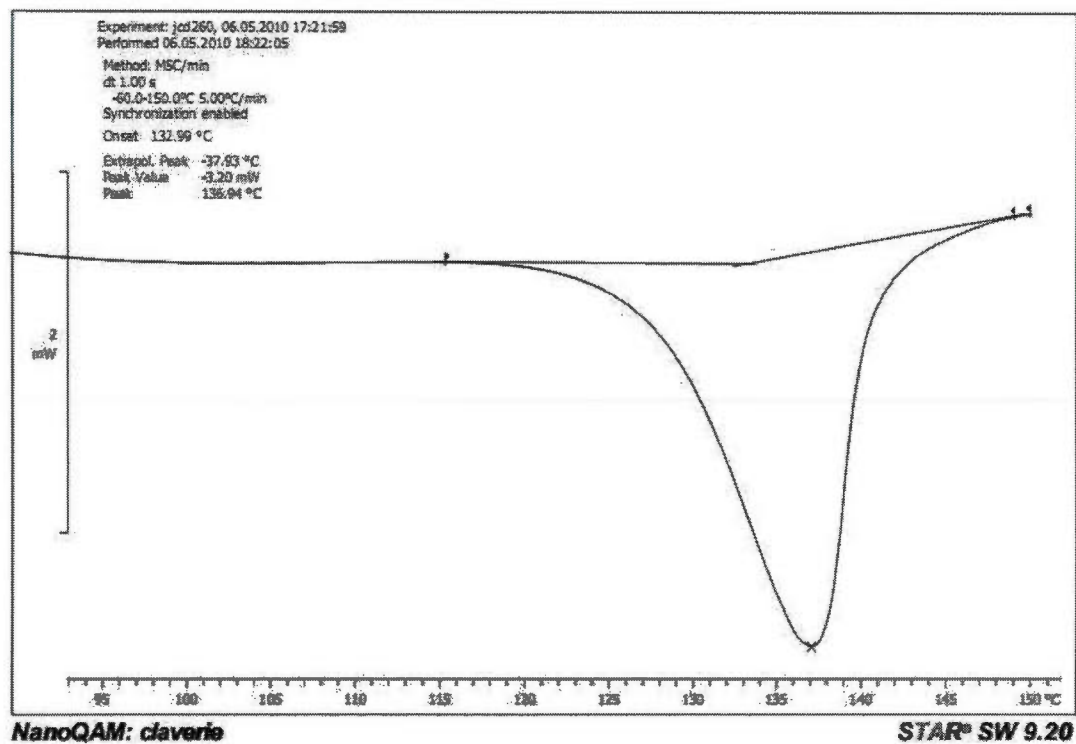


Figure B.2: GPC Trace for PE prepared in run no. 1

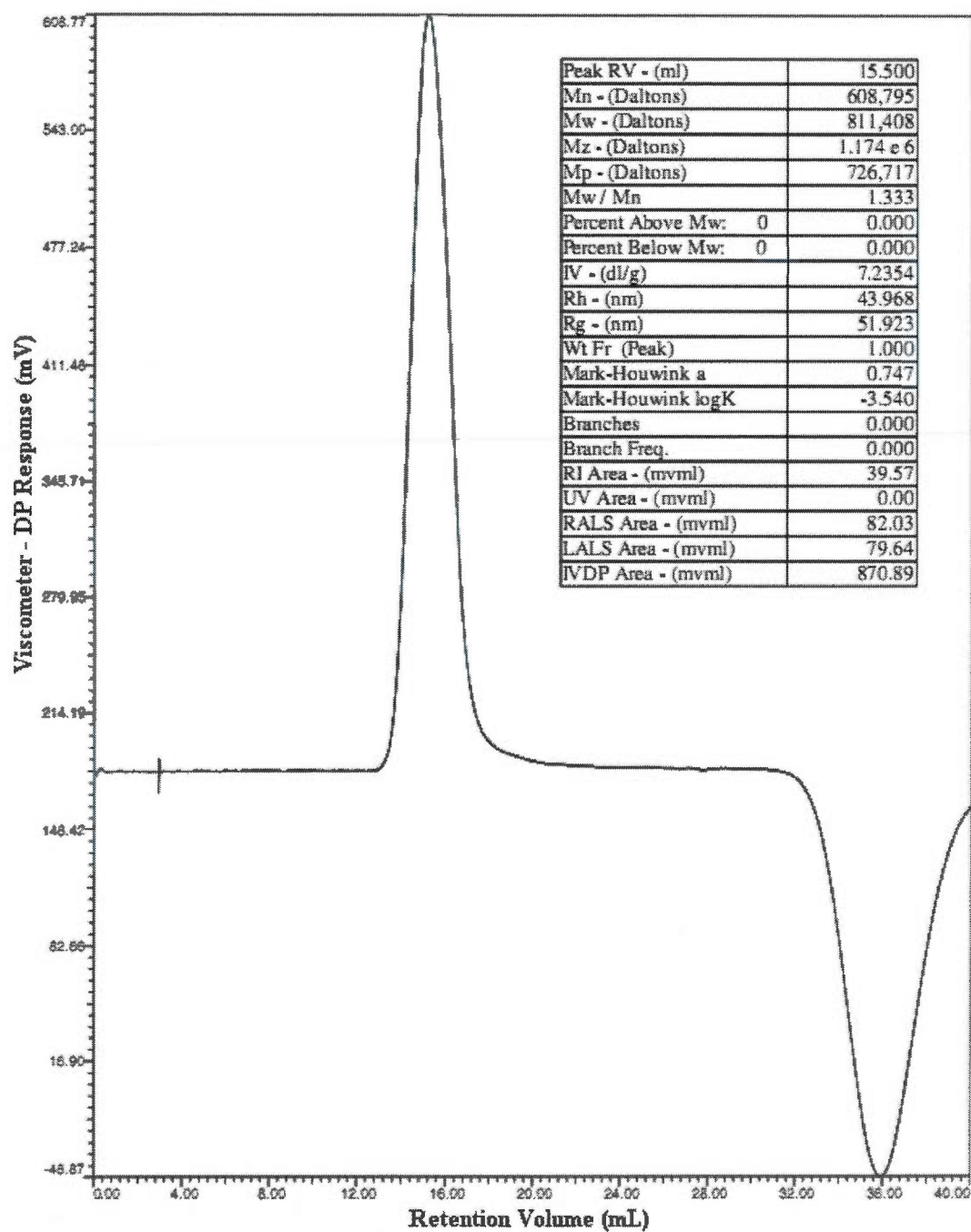
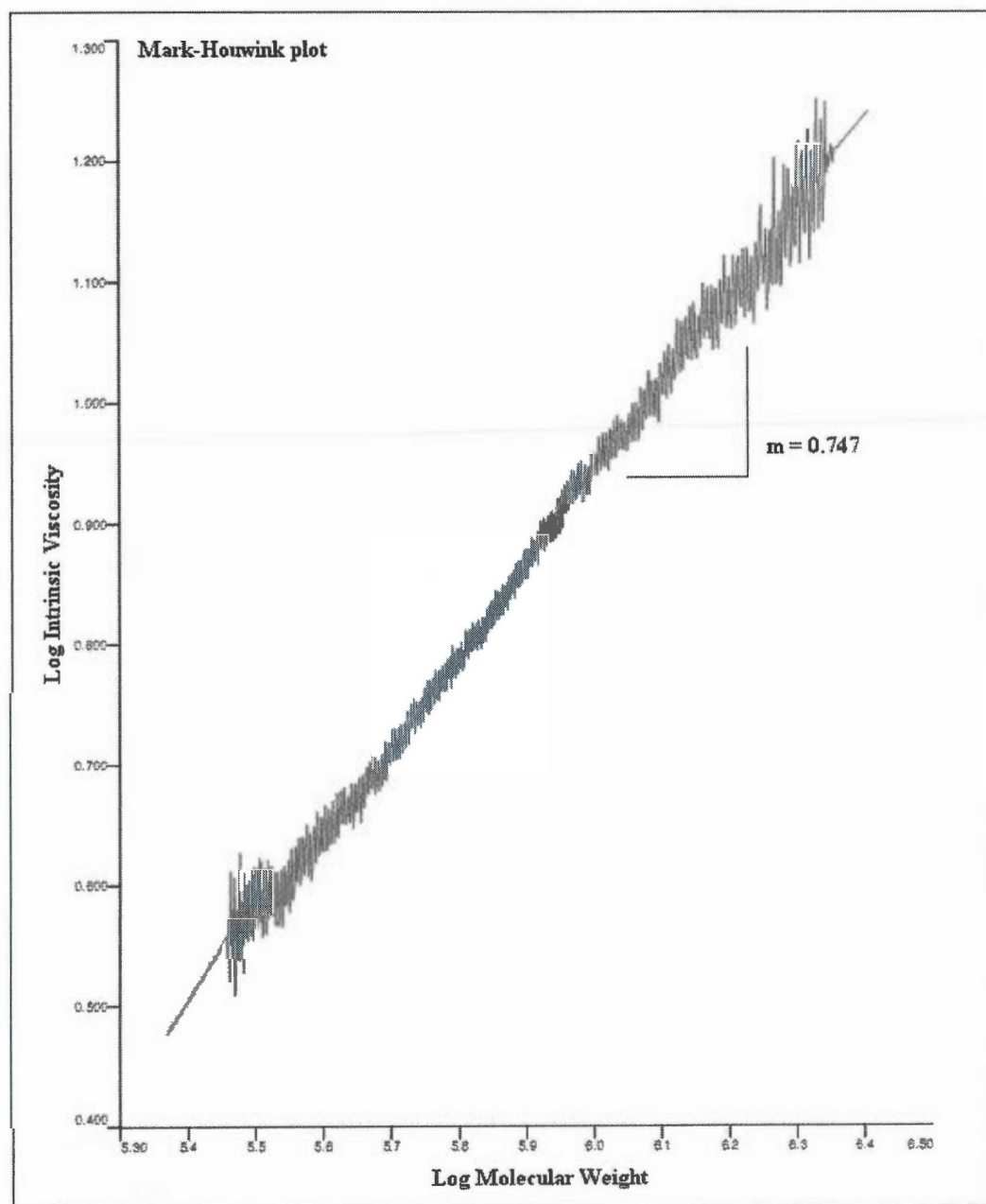


Figure B.3: Mark-Houwink Plot for PE prepared in run no. 1



REFERENCES

- [1] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966, 28, 945.
- [2] L. Piche, J. C. Daigle, R. Poli, J. P. Claverie, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 4595.
- [3] M. A. Bennett, G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1959, 1516.
- [4] a) M. Frediani, D. Semeril, A. Comucci, L. Bettucci, P. Frediani, L. Rosi, D. Matt, L. Toupet, W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 938. b) J. Espinas, U. Darbost, J. Pelletier, E. Jeanneau, C. Duchamp, F. Bayard, O. Boyron, J. P. Broyer, J Thivolle-Cazat, J. M. Basset, M. Taoufik, I. Bonnamour, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 1349.
- [5] A. De Boer, A.J. Pennings, *J. Polym. Sci.* 1976, 14, 187.
- [6] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

APPENDICE C

SUPPORTING INFORMATION FOR:

Structure-Activity Relationship of Palladium Phosphane Sulfonates: Toward Highly Active Palladium-Based Polymerization Catalysts.

Laurence Piche, Jean-Christophe Daigle and Jerome P. Claverie*

Quebec Center for Functional Materials – NanoQAM, Department of Chemistry,
UQAM, Succ Centre Ville – CP 8888, Montreal, Qc, H3C3P8, Canada

Experimental Section

General Considerations. All manipulations were done under inert atmosphere using standard Schlenk techniques. Solvents were degassed with N_2 and dried over activated molecular sieves using a MBraun solvent purification system. Benzene sulfonic acid was purchased from Sigma Aldrich and dried by azeotropic distillation with benzene. Bis(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)chlorophosphane, di-*tert*-butylchlorophosphane, chloro(*tert*-butyl)phenylphosphane and *n*-butyllithium in hexane were purchased from Sigma Aldrich and used as received. Dimethyl(*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)-palladium(II), $PdMe_2(tmeda)$, was prepared according to de Graaf.^{1,2} All acrylic monomers were purified by sparging them with argon and passing them over a bed of inhibitor-remover resin (Aldrich) as acrylic monomers are usually inhibited with quinones which interfere with the catalyst. The monomers were then spiked with *tert*-butyl catechol (0.25% wt:wt) in order to prevent spontaneous radical polymerization of the acrylate during the polymerization process.

Instrumentation. 1H , ^{13}C , ^{19}F and ^{31}P NMR spectra were recorded on a Varian Inova 600 MHz spectrometer or a Bruker Ultrashield 300 MHz at ambient temperature except for the polymers which were analyzed in 1,1,2,2-tetrachloroethane- d_4 at 115°C. 1H and ^{13}C NMR chemical shifts were referenced to the solvent signal. The molecular weight distributions of homopolymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek HT GPC equipped with triple detection operating at 140°C. For lower molecular weights, the light scattering detector was not used. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene, and separation was performed on three PolymerLabs Mixed B(-LS) columns. The dn/dc of pure linear polyethylene was found to be 0.106 mL/g at this temperature. The dn/dc of several copolymers was also determined. A linear extrapolation between the dn/dc of the copolymer and the weight% composition in acrylate was then performed, leading to the determination of an extrapolated dn/dc of a poly(methyl acrylate)

(0.2179 mL/g). The dn/dc of any copolymer was then calculated as the weighted-average of the dn/dc of pure PE and dn/dc of pure poly(methyl acrylate). Differential scanning calorimetry measurements (DSC) of solid samples were performed on a DSC823e (TOPEM modulation) equipped with an FRS5 sample cell, a sample robot, a Julabo FT400 intracooler and an HRS7 sensor from Mettler Toledo. Samples were heated from 20°C to 160°C at a rate of 5°C/minute and data were analyzed with STAR software. All reported values are for samples which have been slowly cooled from the melt at a rate of 5°C/minute. Electrospray mass spectra (ESI-MS) of organic compounds were recorded on a Agilent 6210 LC-MSD TOF mass spectrometer. Elemental analysis was performed by the elemental analysis laboratory, Department of Chemistry, University of Montreal.

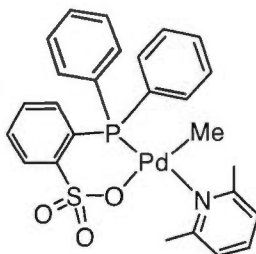
Polymerizations. Polymerizations of ethylene and copolymerizations of ethylene with methyl acrylate were carried out in a stainless steel reactor (450 mL, Parr). Catalyst, toluene, and comonomer were added to a Schlenk flask in a nitrogen-filled glovebox. The reactor, which was first dried and kept under nitrogen, was loaded with the toluene solution by cannula transfer from the Schlenk flask under nitrogen. The reactor was then sealed, pressurized with ethylene, stirred, and heated. The polymerizations were performed at constant pressure in the feed reactor and instantaneous activities were calculated from the rate of ethylene consumption, which was monitored by the decrease of the ethylene pressure in the feed tank. The first five minutes of the data were first discarded (pressure drop due to ethylene dissolution). Then, only data for which temperature was constant ($\pm 3^\circ\text{C}$) were kept for interpretation (catalyst loading for each polymerization was adapted in order to avoid large exotherms), and an activity vs time curve was traced. In Table 2 and 3, Activity max corresponds to the maximum of this curve. It is usually located approx 10 minutes after polymerization start. Average activity is calculated from the weight of collected polymer and reaction time. Once the reaction was over, the reactor was cooled down to room temperature and slowly depressurized. The polymers were

precipitated in four volumes of methanol, collected by centrifugation or filtered, washed with methanol, and dried under vacuum.

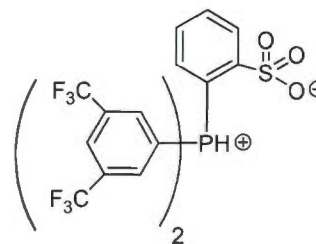
Homopolymerization of methyl acrylate with catalyst **2h-lut** (entry 8 in Table 2) was performed by dissolving 50.2 mg of catalyst (91 μmol) and 125 mg of BHT (radical inhibitor) in 6 mL of toluene and 4 mL of MA in a Schlenk tube under nitrogen. This solution was heated for 4 hours at 95°C. The solution was then opened to air, cooled and filtered over diatomaceous silica (in order to remove BHT). The solution was then roto-evaporated and the solid was dried in vacuo. Yield : 125 mg.

Preparation of ligands and catalysts. Ligand **1a** [3], **1b** [4], **1c** [5], **1f** [3], **1i** [4] and the corresponding palladium complexes were prepared according to literature.

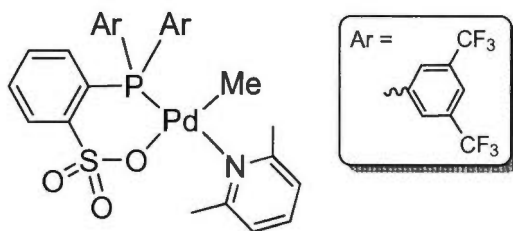
Catalyst 2b-lut



$\text{PdMe}_2(\text{TMEDA})$ (0.208 g, 0.500 mmol) and ligand **1b** (0.172 g, 0.500 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 60 min. Lutidine (0.10 g, 0.93 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. After adding 15 mL of Et_2O , the white precipitate was collected, washed twice with 15 mL of cold Et_2O and dried under vacuum. Yield = 0.215g (75 %). ^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.24 (dd, J = 7.4, 4.3 Hz, 1H, $\text{C}(\text{SO}_3)\text{-CH-}$), 7.65 (dd, J = 11.8, 7.1 Hz, 4H), 7.60 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H_{para} lutidine), 7.48 (m, 7H), 7.36 (t, J = 7.6 Hz, 1H, $\text{C}(\text{SO}_3)\text{-CP-CH-}$), 7.14 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H_{meta} lutidine), 7.07 (m, 1H, $\text{C}(\text{SO}_3)\text{-CP-CH-CH-}$), 3.16 (s, 6H, CH_3 lutidine), 0.23 (d, J = 3.3 Hz, 3H, Pd-CH_3). ^{31}P NMR (CDCl_3): δ = 25.6 ppm (s).

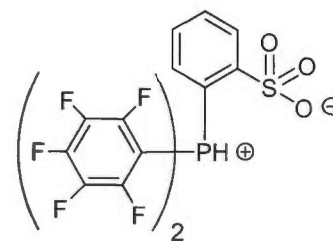
Ligand 1d: Bis-3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)**Phosphino Benzene Sulfonic Acid**

To a solution of dry benzenesulfonic acid (0.32 g, 2.03 mmol) in THF (15 mL) was added *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (1.70 mL, 4.25 mmol) at 0°C. After stirring for 1 h at room temperature, the solution was added dropwise to a solution of Bis(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)chlorophosphane (1.00 g, 2.03 mmol) in THF (15 mL) at 0°C. After stirring for 2 h at room temperature, the solvent was removed *in vacuo* leaving a purple solid. The solid was dissolved in dichloromethane (30 mL) and extracted with acidic water (0.5 mL of concentrated HCl in 20 mL of water) and then twice with water (15 mL). The organic phase was dried over MgSO₄, the solution was filtered and the organic solvent was removed *in vacuo*. The resulting pale yellow crystals were dried *in vacuo*. Yield = 0.85 g (68 %). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 7.82 (s, 1H, C(P)-C(SO₃)=CH-), 7.74 (s, 2H, H_{para} ditrifluoromethyl phenyl), 7.54 (d, *J* = 5.3 Hz, 4H, H_{ortho} ditrifluoromethyl phenyl), 7.29 (t, *J* = 11.7 Hz, 1H, C(P)-C(SO₃)=CH-CH=), 6.98 (m, 1H, C(P)-CH-), 6.90 (dd, *J* = 6.70, 3.54 Hz, 1H, C(P)-CH=CH-). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ = 153.2 (s), 153.1 (s), 142.7 (s), 134.2 (s), 133.1 (d, *J* = 21.3 Hz), 130.6 (s), 130.4 (d, *J* = 5.2 Hz), 130.2 (d, *J* = 5.4 Hz), 129.9 (s), 129.6 (s), 127.3 (d, *J* = 4.8 Hz), 124.1 (s), 122.4 (s), 122.4 (s), 122.3 (s). ³¹P NMR (CDCl₃): δ = -8.3 ppm (s). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ = 7.0 ppm (s). MS: found 613.9974, calc 613.9975.

Catalyst 2d-lut

PdMe₂(TMEDA) (0.113 g, 0.440 mmol) and ligand **1d** (0.270 g, 0.440 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 60 min. Lutidine (0.054 g, 0.500 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. After adding 15 mL of Et₂O, the white precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.25 g (68 %). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.28 (ddd, *J* = 7.7, 4.9, 1.0 Hz, 1H, C(SO₃)-CH=), 8.10 (d, *J* = 11.2 Hz, 4H, CP-CH=C(CF₃)-), 8.07 (s, 2H, C(CF₃)-CH=C(CF₃)-), 7.66 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, C(SO₃)-CH=CH-CH), 7.52 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{para} lutidine), 7.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H_{meta} lutidine), 7.02 (m, 1H, CP-CH=CH), 3.13 (s, 6H, CH₃ of lutidine), 0.17 (d, *J*_{PH} = 3.9 Hz, 3H, Pd-CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 158.5 (s), 149.7 (d, *J*_{PC} = 15.1 Hz), 139.0 (s), 133.8 (dd, *J*_{PC} = 13.6, 2.8 Hz), 133.5 (d, *J*_{PC} = 1.0 Hz), 130.8 (d, *J*_{PC} = 6.7 Hz), 129.1 (d, *J*_{PC} = 8.1 Hz), 125.6 (s), 125.5 (m), 125.3 (s), 123.5 (s), 123.0 (d, *J*_{PC} = 3.4 Hz), 121.7 (s), 119.9 (s), 26.2 (s, CH₃ of lutidine), -3.6 (d, *J*_{PC} = 3.7 Hz, Pd-CH₃). ³¹P NMR (CDCl₃): δ = 27.3 (s). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ = -63.5 ppm (s). Anal. calcd for C₃₀H₂₂F₁₂NO₃PPdS: N, 1.66; C, 42.80; H, 2.63; S, 3.81. Found: N, 1.60; C, 42.89; H, 2.28; S, 3.63.

Ligand 1e, Bis-pentafluorophenyl Phosphino Benzene Sulfonic Acid

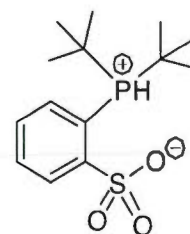


Fluorinated aryl groups are known to undergo explosive reactions in the presence of alkyl lithiums (<http://pubs.acs.org/cen/safety/20050228.html>). Thus, PCl_3 was reacted with a Grignard reagent in order to prevent the use of an alkyl lithium to introduce the two first substituents of the phosphane. The third substituent was introduced with a ortholithiated salt of benzene sulfonic acid. Although we never encountered any safety problem with this experiment, it should not be undertaken on a large scale.

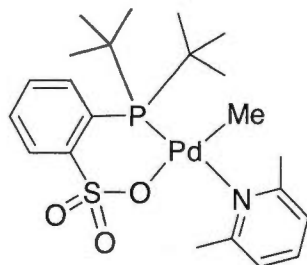
A solution of $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ (3.087 g, 12.500 mmol) in dry diethyl ether (20 ml) was added dropwise to a suspension of Mg turnings (0.33 g, 13.50 mmol) activated previously by a few grains of I_2 . After the addition was completed, the dark brown solution was heated at 35 °C for 2 h and then allowed to cool to room temperature. Phosphorus trichloride (0.858 g, 6.250 mmol) in dry diethyl ether (30 ml) was added by cannula. The solution (A) was stirred for 3 h. In another Schlenk flask, *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (5 ml, 12.5 mmol) was added to a solution of dry benzenesulfonic acid (0.988 g, 6.250 mmol) in dry diethyl ether (50 ml) at 0 °C. The solution (B) was stirred for 1 h at room temperature. Solution A was then transferred into solution B by cannula and the grey mixture was stirred overnight. The solvent was then removed *in vacuo* leaving a grayish solid. The solid was dissolved in dichloromethane (30 mL) and extracted with acidic water (0.5 mL of concentrated HCl in 20 mL of degassed water) and then twice with water (15 mL). The organic phase was dried over MgSO_4 , the solution was filtered and the organic solvent was removed *in vacuo*, leaving a

brown pasty solid. The product was recrystallized from methanol to afford 0.95 g (43 %) of the title compound as a brown solid. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 7.96 (t, J = 6.0 Hz, 1H, C(SO₃)-CH), 7.37 (t, J = 7.6 Hz, 1H, CP-CH=CH), 7.23 (m, 1H, CP-CH=CH), 7.09 (m, 1H, C(SO₃)-CH=CH). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 149.2, 147.5, 144.8, 143.7, 143.1, 142.0, 139.2, 137.4. ^{31}P NMR (CDCl_3): δ = -45.8. ^{19}F NMR (CDCl_3): δ = -129.1, -151.9, -161.7. MS: found 521.9539, calc 521.9537.

Ligand 1g, di-*tert*-Butyl Phosphino Benzene Sulfonic Acid

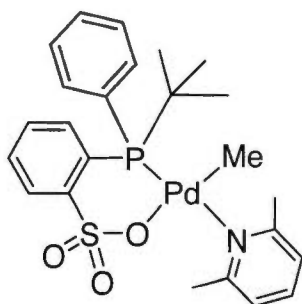


To a solution of dry benzenesulfonic acid (0.87 g, 5.50 mmol) in THF (15 mL) was added *n*-BuLi 2.5 M in hexanes (4.50 mL, 11.25 mmol) at 0°C. After stirring for 1 h at room temperature, the solution was added dropwise to a solution of di-*tert*-butylchlorophosphane (1.00 g, 5.50 mmol) in THF (15 mL) at 0°C. The reaction mixture was heated to 67°C for 48 h and then cooled to room temperature. The solvent was removed *in vacuo* leaving a pale brown solid. The solid was dissolved in dichloromethane (30 mL) and extracted with acidic water (0.5 mL of concentrated HCl in 20 mL of water) and then twice with water (15 mL). The organic phase was dried over MgSO₄, the solution was filtered and the organic solvent was removed *in vacuo*. The desired product was recrystallised from dichloromethane and ether to afford 0.98 g (60 %) of a white solid. ^1H NMR (CDCl_3): δ = 8.36 (dd, J = 7.6, 4.0 Hz, 1H), 7.68 (t, J = 8.7 Hz, 1H), 7.6857 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.45 (s, 1H), 1.49 (d, J = 17.0 Hz, 18H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 152.7 (d, J_{PC} = 4.7 Hz), 134.2 (d, J_{PC} = 2.8 Hz), 131.5 (d, J_{PC} = 8.5 Hz), 129.7 (d, J_{PC} = 8.0 Hz), 129.4 (d, J_{PC} = 11.1 Hz), 113.5 (d, J_{PC} = 72.9 Hz), 35.0 (d, J_{PC} = 34.0 Hz), 28.4 (s). ^{31}P NMR (CDCl_3): δ = 35.0 (s). MS: found 302.1101, calc 302.1106.

Catalyst 2g-lut

PdMe₂(TMEDA) (0.152 g, 0.600 mmol) and ligand **1g** (0.181 g, 0.600 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 60 min. Lutidine (0.075 g, 0.700 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. After adding 15 mL of Et₂O, the white precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.20 g (63 %). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.15 (dd, *J* = 7.8, 3.8 Hz 1H, C(SO₃)-CH=), 7.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.64 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.51 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.46 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, H_{para} lutidine), 7.19 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H_{meta} lutidine), 3.19 (s, 6H, CH₃ of lutidine), 1.52 (d, *J* = 14.4 Hz), 0.59 (d, *J*_{PH} = 1.2 Hz, 3H, Pd-CH₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 159.4 (s), 150.7 (d, *J*_{PC} = 10.1 Hz), 138.8 (s), 136.9 (s), 131.0 (d, *J*_{PC} = 2.0 Hz), 128.8 (d, *J*_{PC} = 6.4 Hz), 128.4 (d, *J*_{PC} = 4.9 Hz), 127.4 (d, *J*_{PC} = 4.9 Hz), 123.4 (d, *J*_{PC} = 3.0 Hz), 39.2 (d, *J*_{PC} = 14.6 Hz), 31.9 (d, *J*_{PC} = 5.6 Hz), 26.7 (s, CH₃ of lutidine), -9.5 (d, *J*_{PC} = 1.5 Hz). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ = 53.2 (s). Anal. Calcd for C₂₂H₃₄NO₃PPdS: N, 2.64; C, 49.86; H, 6.47; S, 6.05; Found: N, 2.61; C, 49.62; H, 6.72; S, 5.33.

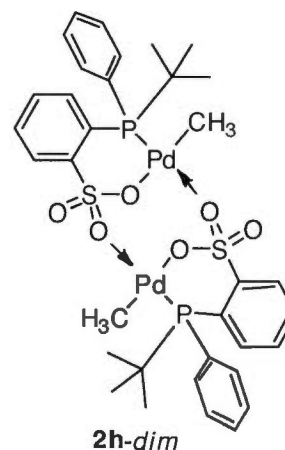
Ligand 1h, tert-Butyl Phenyl Phosphino Benzene Sulfonic Acid, was prepared according to the literature procedure [6].

Catalyst 2h-lut

PdMe₂(TMEDA) (0.113 g, 0.440 mmol) and ligand **1h** (0.142 g, 0.440 mmol) were dissolved in 10 mL of dry THF under inert atmosphere and the resulting solution was stirred for 60 min. Lutidine (0.054 g, 0.500 mmol) was then added followed by stirring for another 60 min. After adding 15 mL of Et₂O, the white precipitate was collected, washed with Et₂O and dried under vacuum. Yield = 0.215 g (88 %). ¹H NMR (CDCl₃): δ = 8.31 (ddd, *J* = 8.0, 4.3, 1.3 Hz, 1H, C(SO₃)-CH=), 7.72 (m, 2H, H_{ortho} phenyl), 7.57 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H_{para} lutidine), 7.50 (tt, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1H, C(SO₃)-CP=CH-CH), 7.39 (m, 3H, H_{meta + para} phenyl), 7.10 (dd, *J* = 7.7, 3.6 Hz, 2H, H_{meta} lutidine), 7.05 (dd, *J* = 9.0, 8.2, 1.2 Hz, 1H, CP-CH=CH), 3.12 (s, 3H, CH₃ of lutidine) and 3.11 (s, 3H, CH₃ of lutidine), 1.56 (d, *J* = 15.23 Hz, 9H, CH₃ of tert-butyl), -0.05 (d, *J*_{PH} = 3.09 Hz, 3H, Pd-CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃): δ = 159.4 (s), 158.4 (s), 138.1 (s), 136.4 (s), 133.1 (d, *J*_{PC} = 9.7 Hz), 131.2 (d, *J*_{PC} = 2.2 Hz), 129.5 (d, *J*_{PC} = 2.3 Hz), 129.1 (d, *J*_{PC} = 7.4 Hz), 128.4 (d, *J*_{PC} = 5.9 Hz), 128.2 (d, *J*_{PC} = 9.8 Hz), 126.5 (s), 126.2 (s), 122.7 (d, *J*_{PC} = 3.3 Hz), 122.1 (d, *J*_{PC} = 3.0 Hz), 68.0 (s), 35.9 (s), 36.1 (s), 29.1 (d, *J*_{PC} = 5.2 Hz), 26.5 (s), 26.4 (s), 25.7 (s), -3.6 (s). ³¹P NMR (CDCl₃): δ = 41.6 (s). Anal. Calcd for C₂₄H₃₀NO₃PPdS: N, 2.55; C, 52.41; H, 5.50; S, 5.83; Found: N, 2.52; C, 52.57; H, 5.57; S, 5.29.

Catalyst **2h-dim**

In a nitrogen-filled glovebox, a NMR tube was charged with **2h-lut** (0.0250 g, 0.0455 mmol) and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.0240 g, 0.0470 mmol), and CD_2Cl_2 (1 mL) was added. The tube was agitated at room temperature for 2 weeks. ^1H and ^{31}P NMR showed that **2h-lut** was completely consumed and that **2h-dim** was formed. ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.16 (m, 1H, $\text{C}(\text{SO}_3)\text{-CH=}$), 7.62 (m, 2H, H_{ortho} phenyl), 7.41 (m, 1H, $\text{C}(\text{SO}_3)\text{-CP=CH-CH}$), 7.24 (m, 3H, $\text{H}_{\text{meta + para}}$ phenyl), 6.7 (m, 1H, CP-CH=CH), 1.51 (9H, CH_3 of tert-butyl), 0.35 (s, 3H, Pd-CH_3). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ = 50.5 (s).

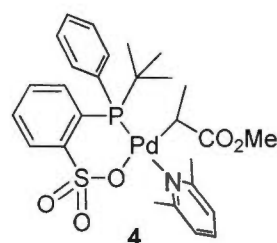
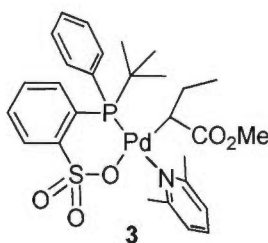
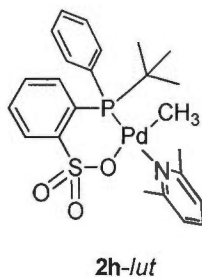


Formation of **2h-eth** from **2h-lut**

In a nitrogen-filled glovebox, a high-pressure NMR tube from Wilmad Glass was charged with **2h-lut** (0.0160 g, 0.0290 mmol) and 1.2 mL of CDCl_3 was added. The sealed tube was then frozen in liquid nitrogen and connected to a vacuum pump. It was then let to reach room temperature and then pressurized with ethylene (3 atm). The tube was then heated at 50 °C for 4 hours. After this time, polyethylene was visible in the tube.

Formation of **2g-eth** from **2g-lut**

In a nitrogen-filled glovebox, a high pressure NMR tube from Wilmad Glass was charged with **2h-lut** (0.0160g, 0.0290 mmol) and 1.2 mL of CDCl_3 was added. The sealed tube was then frozen in liquid nitrogen and connected to a vacuum pump. It was then let to reach room temperature and then pressurized with ethylene (3 atm). After a few minutes, polyethylene was visible in the tube.

3, 3-mult and 4

In a nitrogen filled glovebox, a NMR tube was charged with **2h-lut** (12 mg, 22 μmol). TCE- d_2 (1.1 g) was then added followed by methyl acrylate (10 μL). The tube was sealed and then heated at 80°C in the NMR probe. ^1H , ^1H COSY and ^{31}P spectrum were acquired at regular intervals over an 8 hours period.

3: ^1H NMR (TCE d_2 , 600MHz, rt, excluding Ar resonances) δ 1.91 (dd, $J = 9.7, 3.2$ Hz, Pd-CH(CO_2Me)); 0.40 and 1.31 (m, 1H each, Pd-CH(CO_2Me) CH_2); -0.09 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, Pd-CH(CO_2Me) CH_2CH_3). ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = 41.6$ (s).

3-mult: ^1H NMR (TCE d_2 , 600MHz, rt, excluding Ar resonances) δ 0.64 (dd, $J = 6.8, 3.0$ Hz, 2H, Pd-CH(CO_2Me) CH_2); 2.05 (m, 1H, Pd-CH(CO_2Me) CH_2). ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = 39.7$ (s).

4: ^1H NMR (TCE d_2 , 600MHz, rt, excluding Ar resonances) δ 2.25 (dd, $J = 9.5, 7.1$ Hz, 1H, Pd-CH(CO_2Me) CH_3); 0.10 (dd, $J = 7.0$ Hz, 5.2 Hz, 3H, Pd-CH(CO_2Me) CH_3). ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = 30.4$ (s).

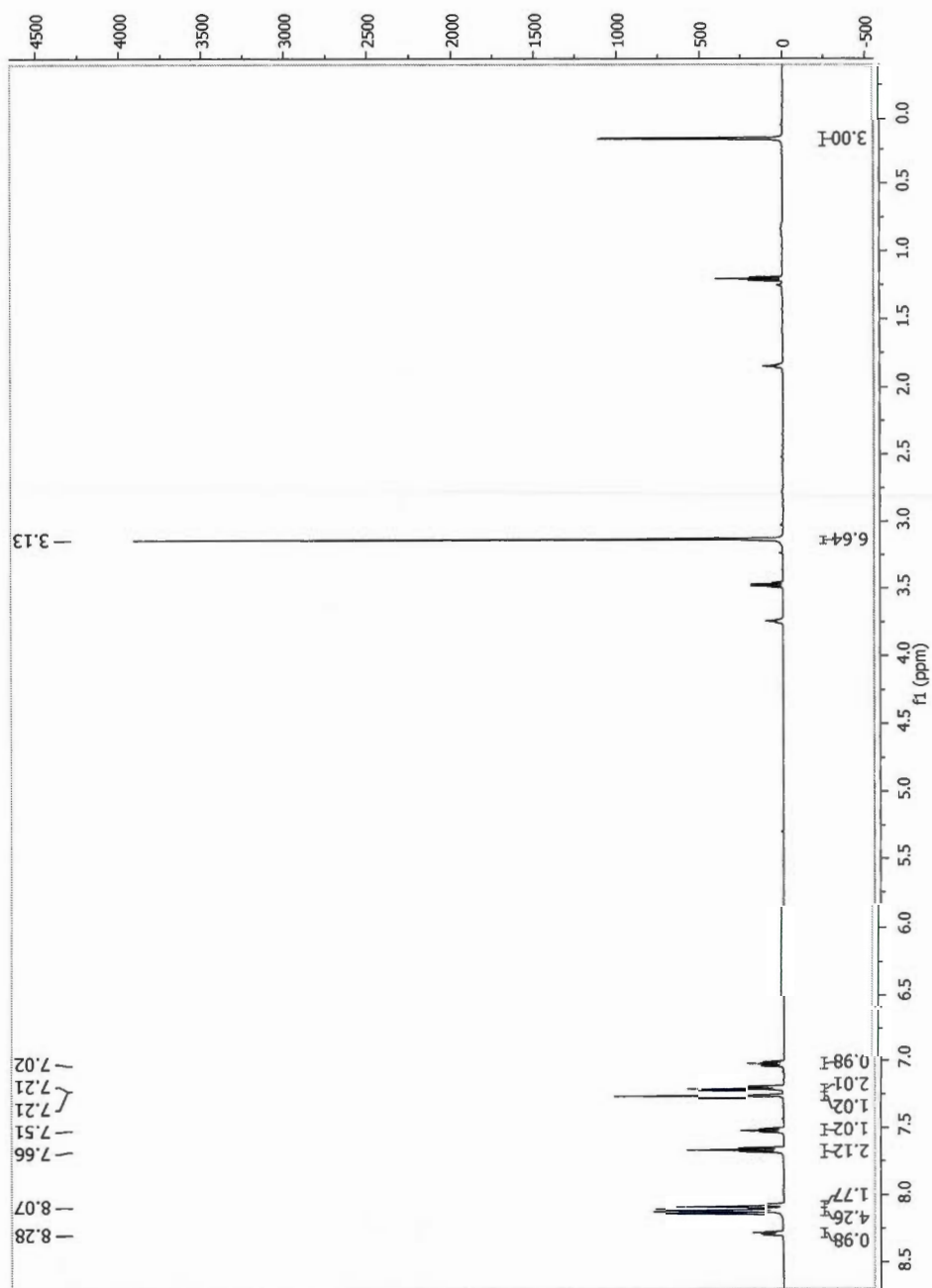
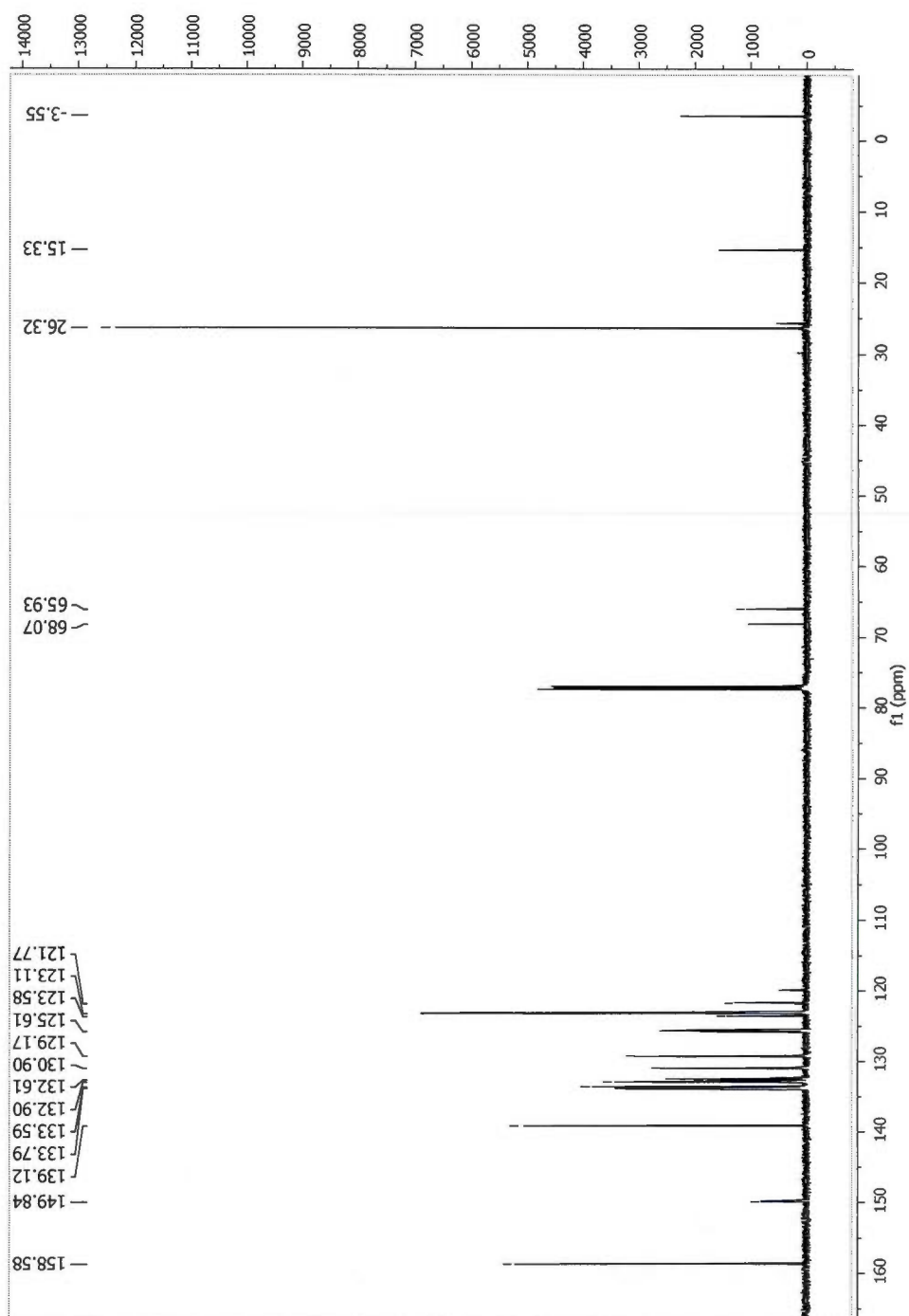


Figure C.1 ¹H NMR Spectrum of catalyst **2d-lut** in CDCl₃



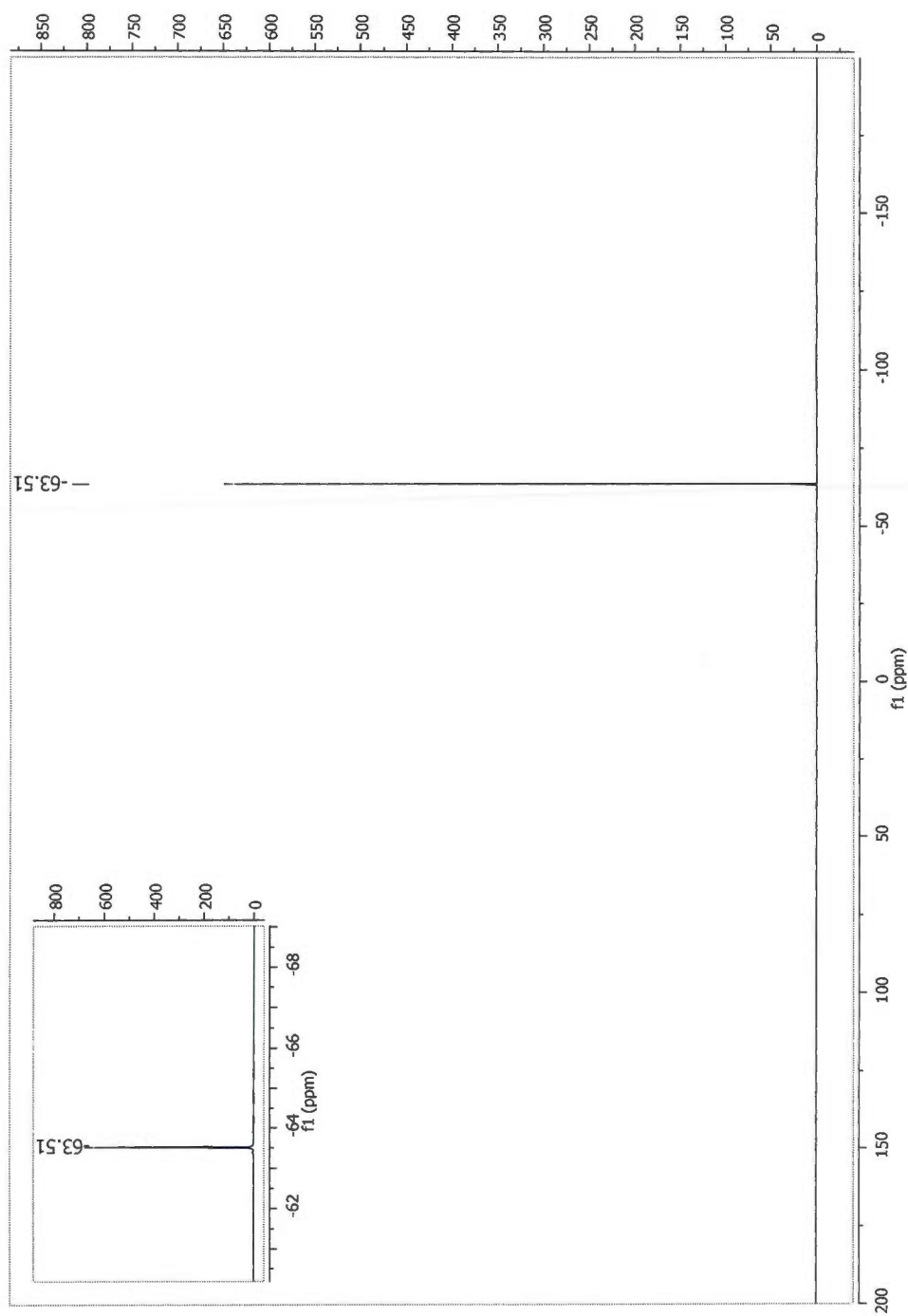


Figure C.3 ^{19}F NMR Spectrum of catalyst **2d-lut** in CDCl_3

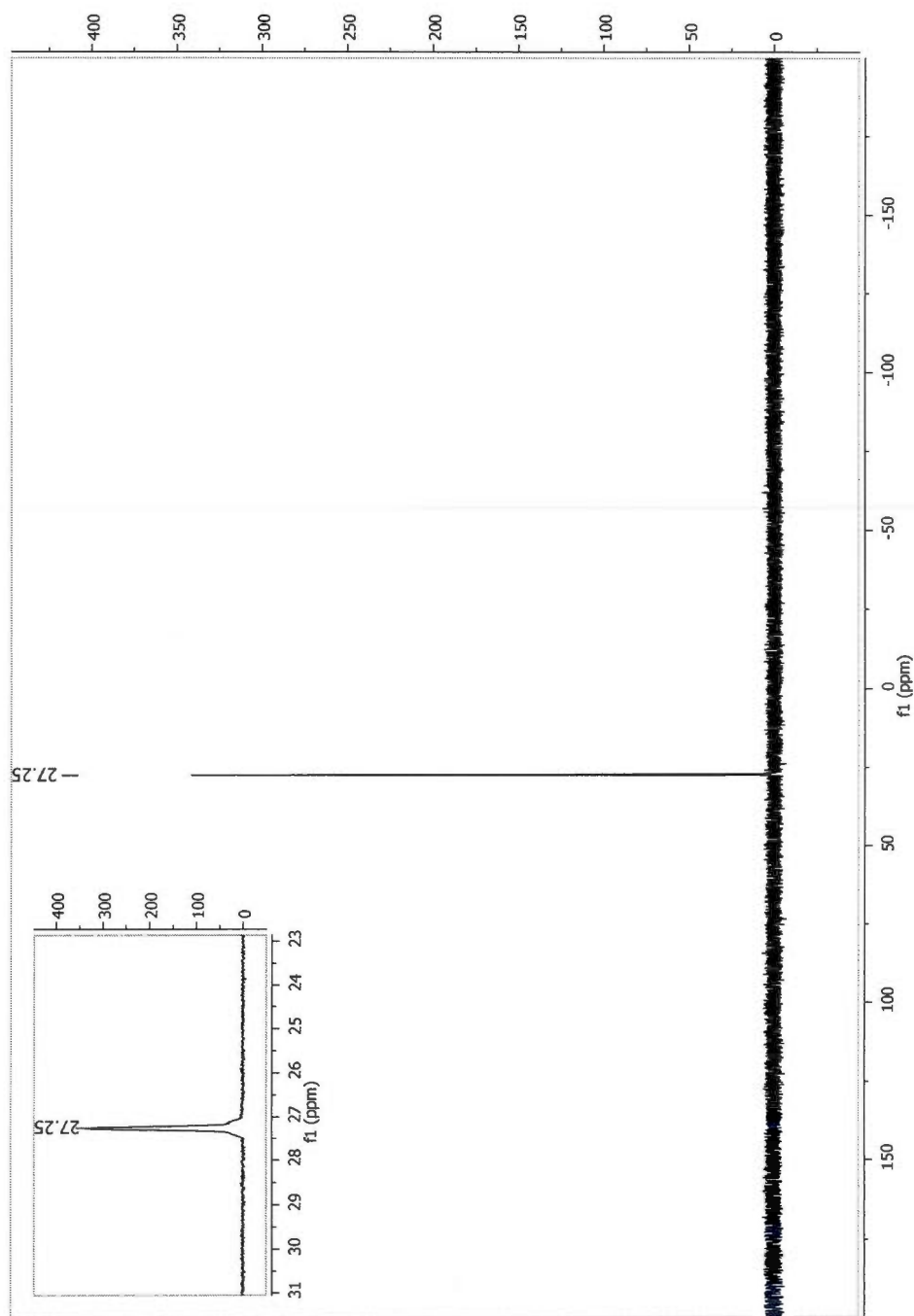


Figure C.4 ^{31}P NMR Spectrum of catalyst **2d-lut** in CDCl_3

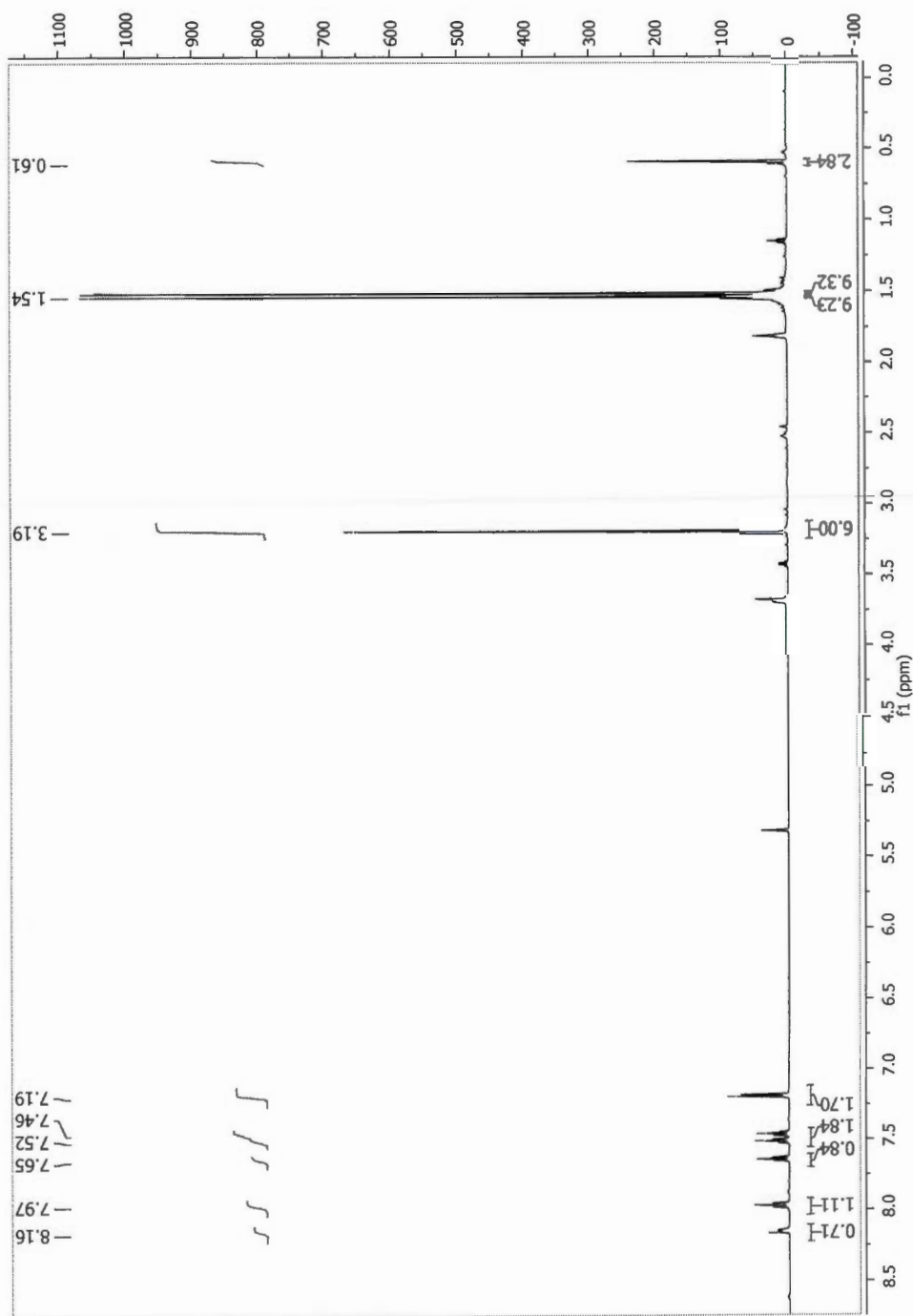


Figure C.5 ¹H NMR Spectrum of catalyst 2g-lut in CD₂Cl₂.

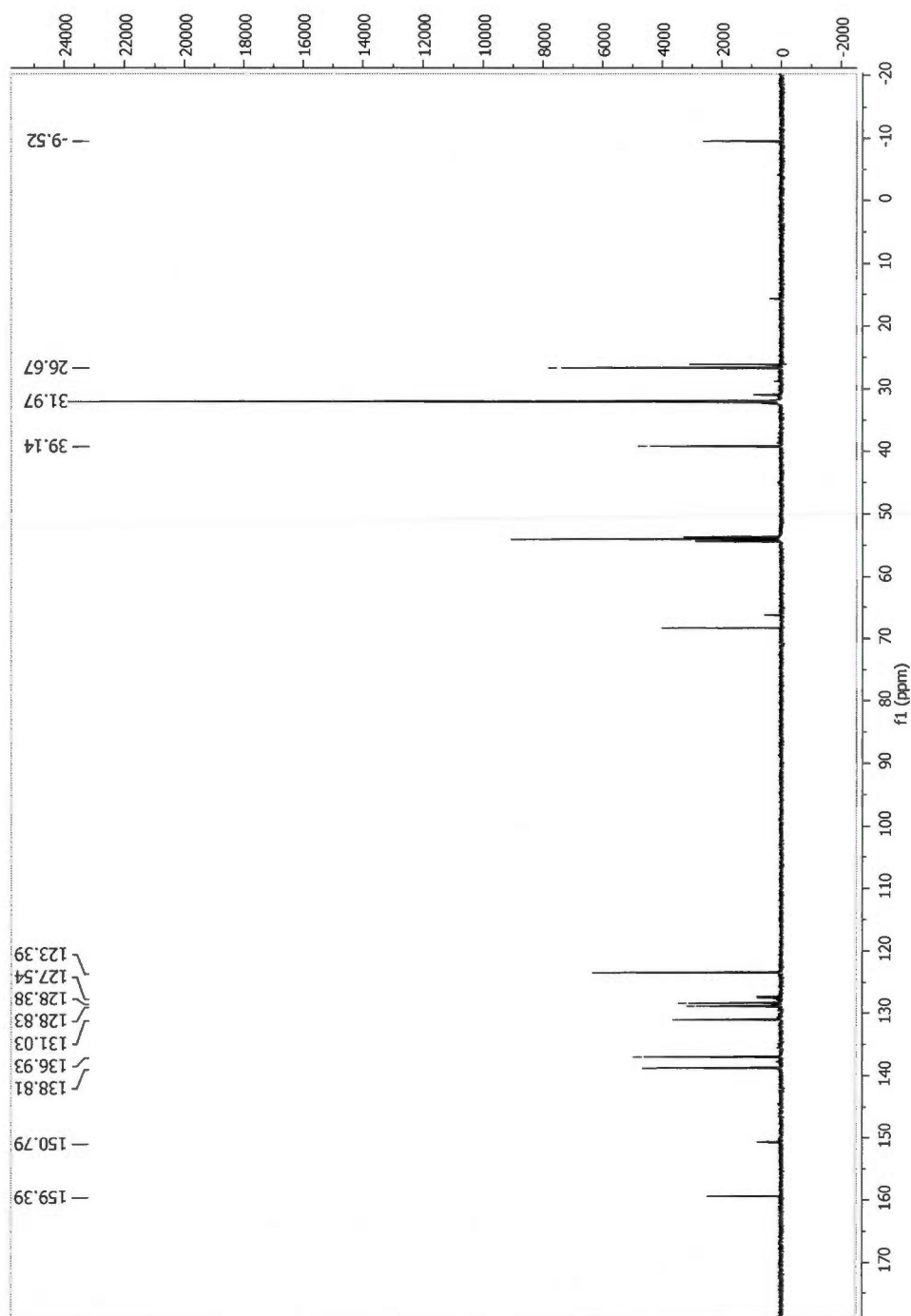


Figure C.6 ^{13}C NMR Spectrum of catalyst **2g-lut** in CD_2Cl_2 .

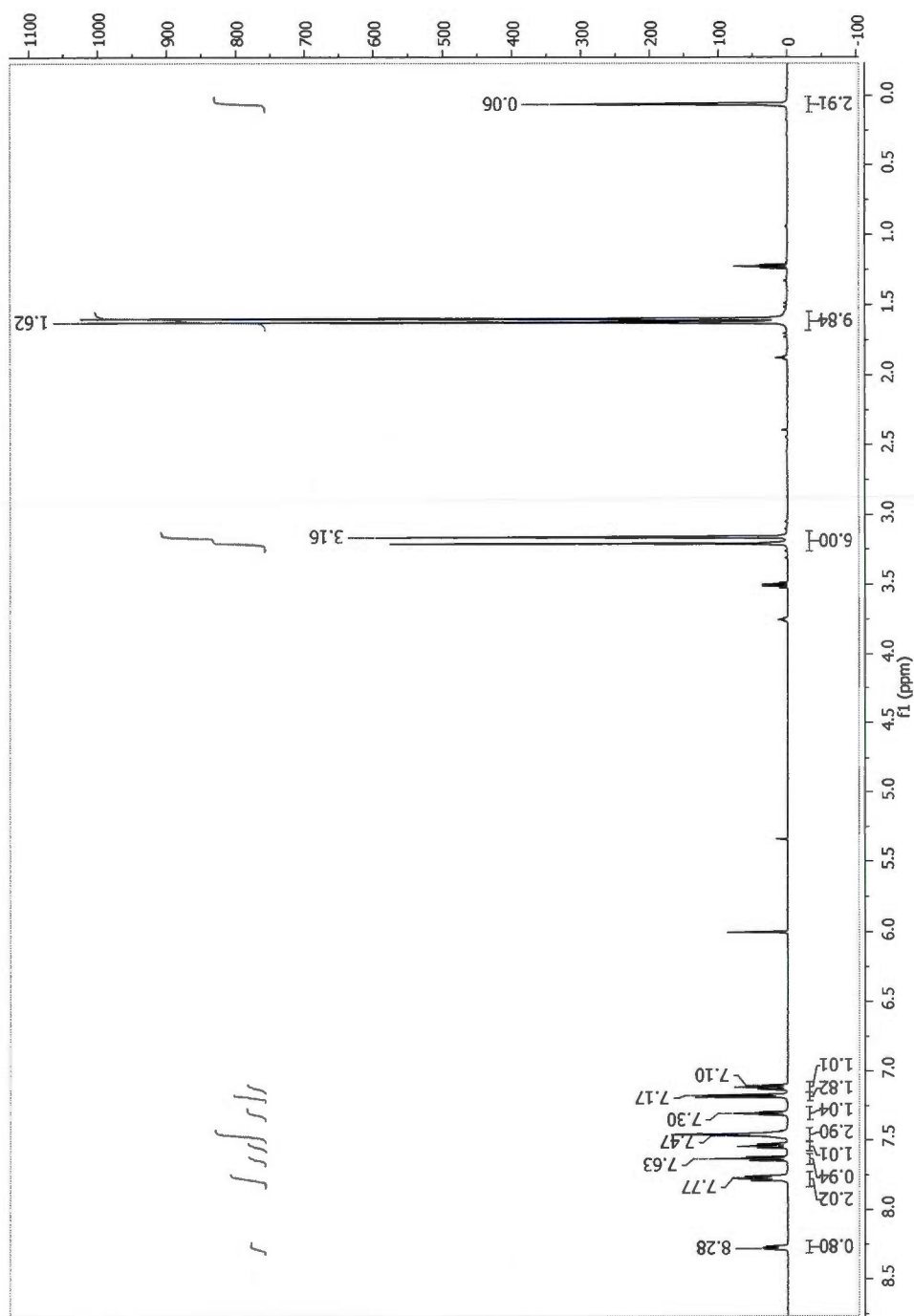


Figure C.7 ¹H NMR Spectrum of catalyst 2h-lut in CD₂Cl₂.

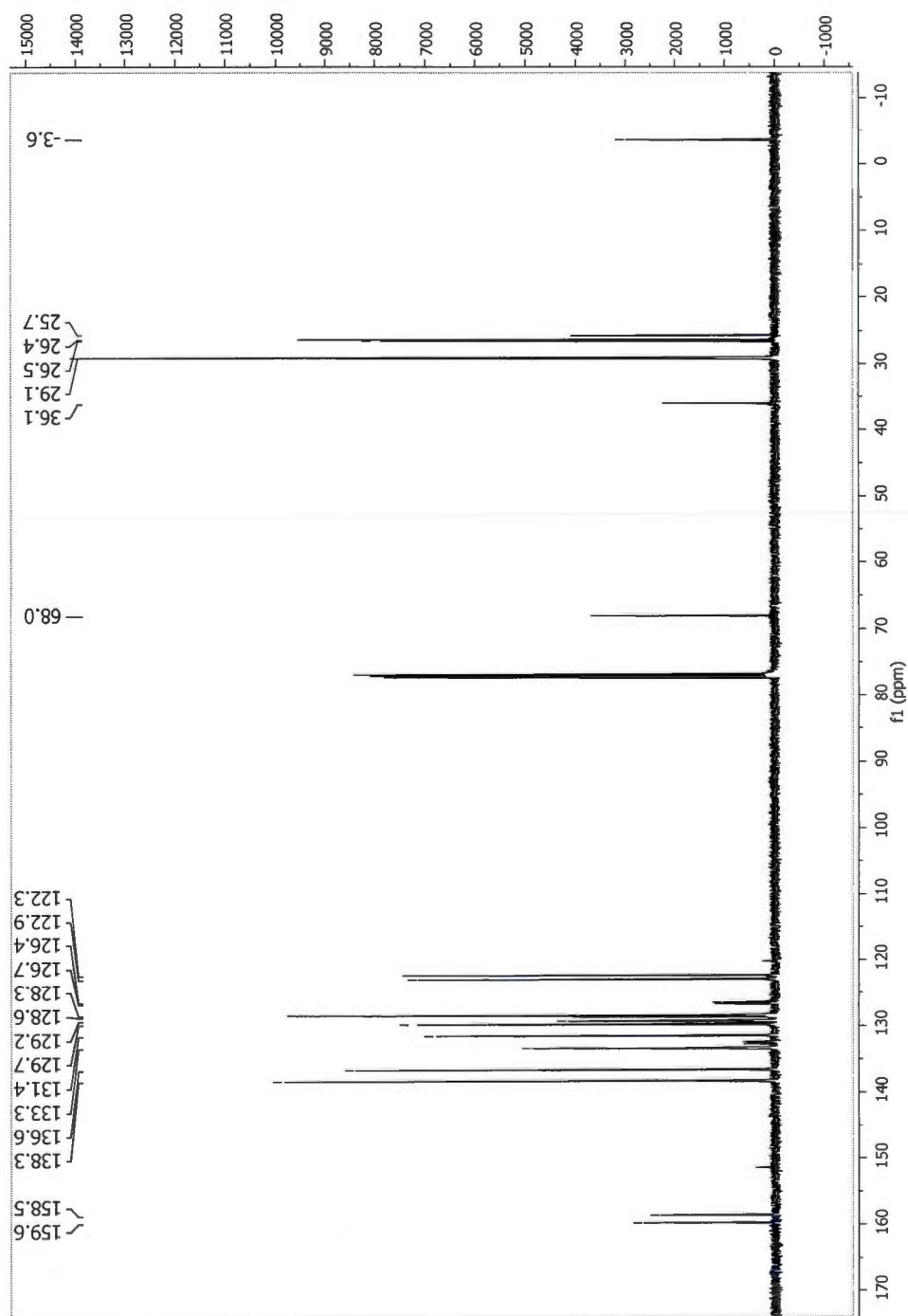


Figure C.8 ^{13}C NMR Spectrum of catalyst **2h-lut** in CDCl_3 .

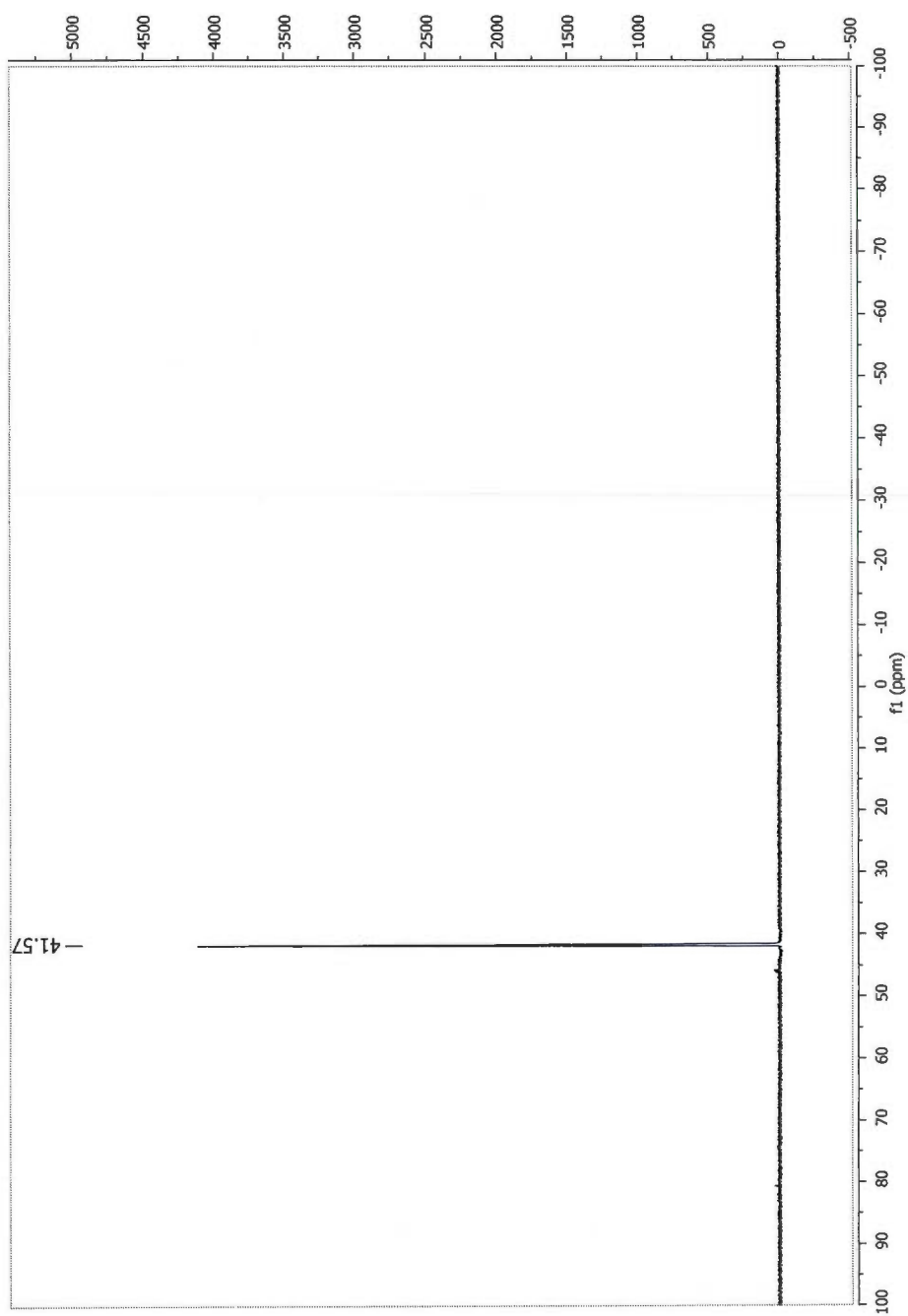


Figure C.9 ^{31}P NMR Spectrum of catalyst **2h-lut** in CDCl_3 .

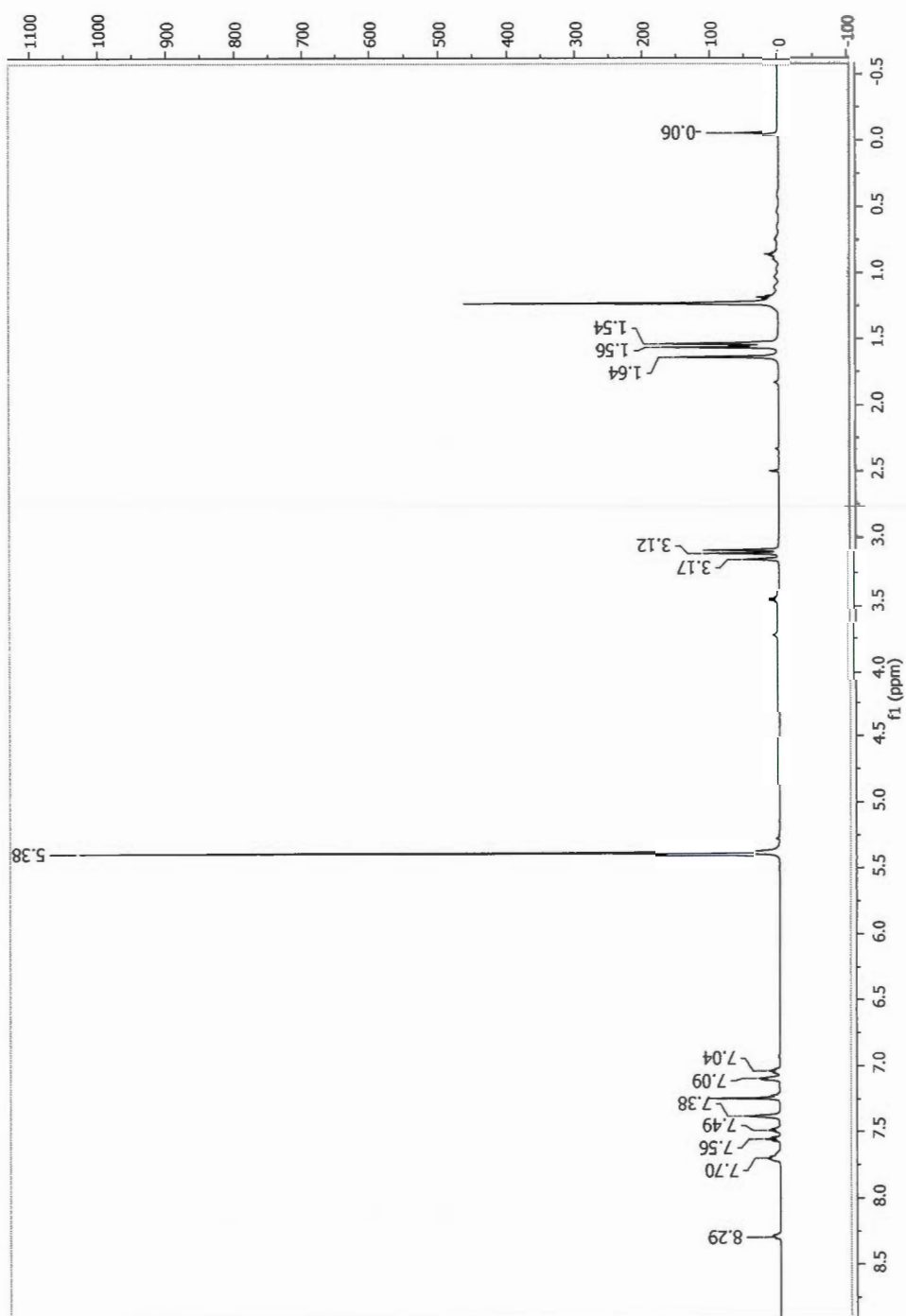


Figure C.10 ^1H NMR Spectrum of **2h-lut** and **2h-eth** in CDCl_3 (after heating).

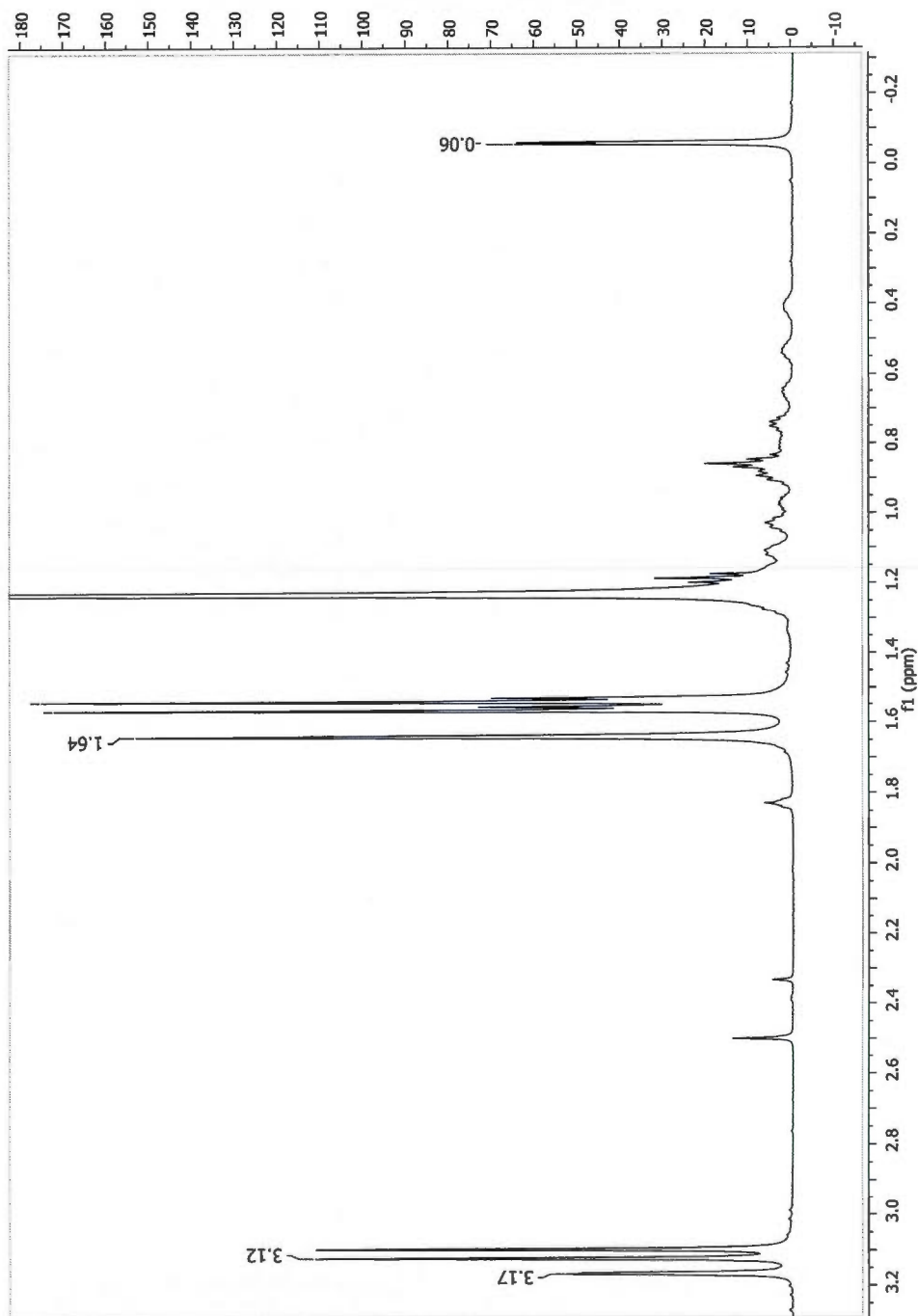


Figure C.11 ^1H NMR Spectrum of **2h-lut** and **2h-eth** in CDCl_3 (zoom of the aliphatic region).

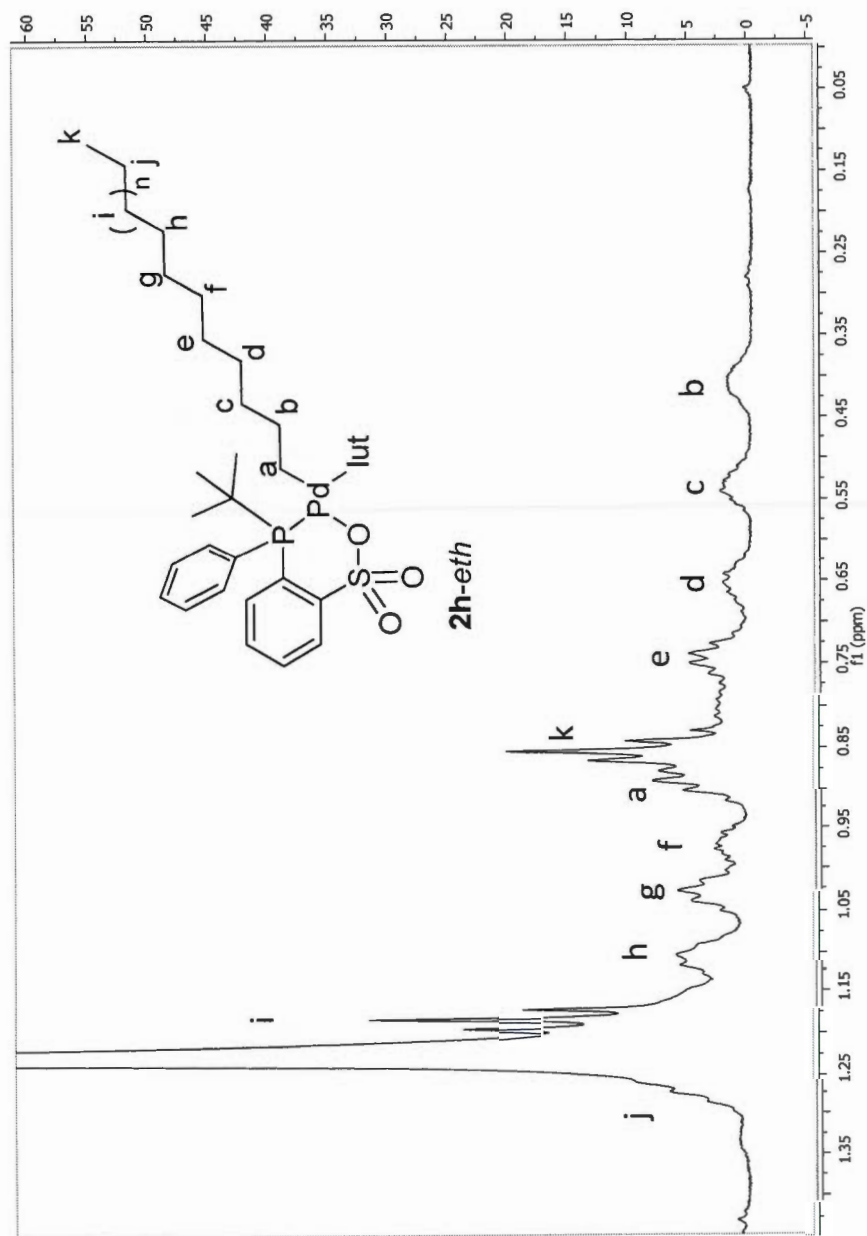


Figure C.12 ^1H NMR Spectrum of **2h-eth** in CDCl_3 . (Assignments were made according to Noda *et al.*¹).

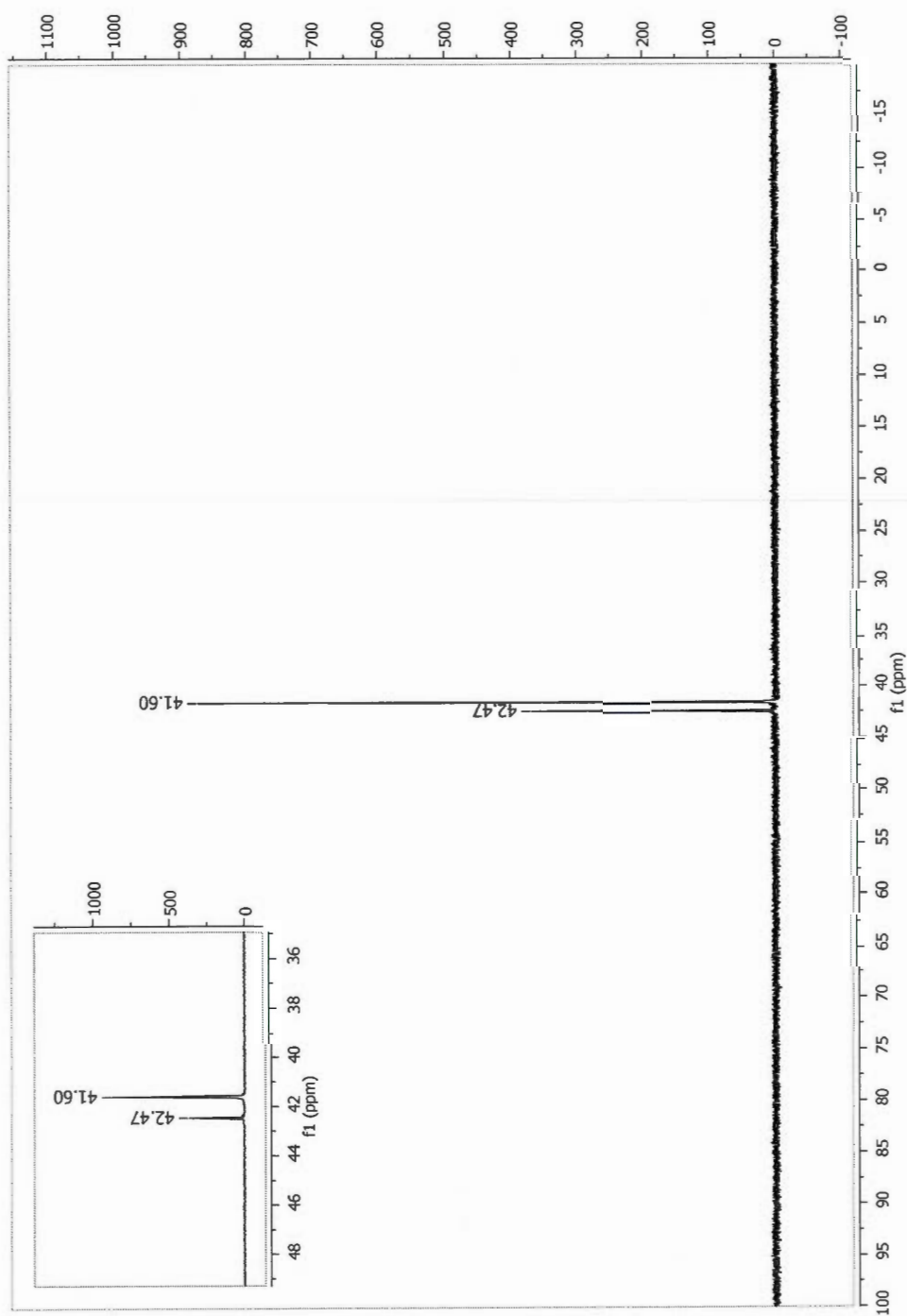


Figure C.13 ^{31}P NMR Spectrum of **2h-lut** and **2h-eth** in CDCl_3 (after heating); *eth* = ethylene.

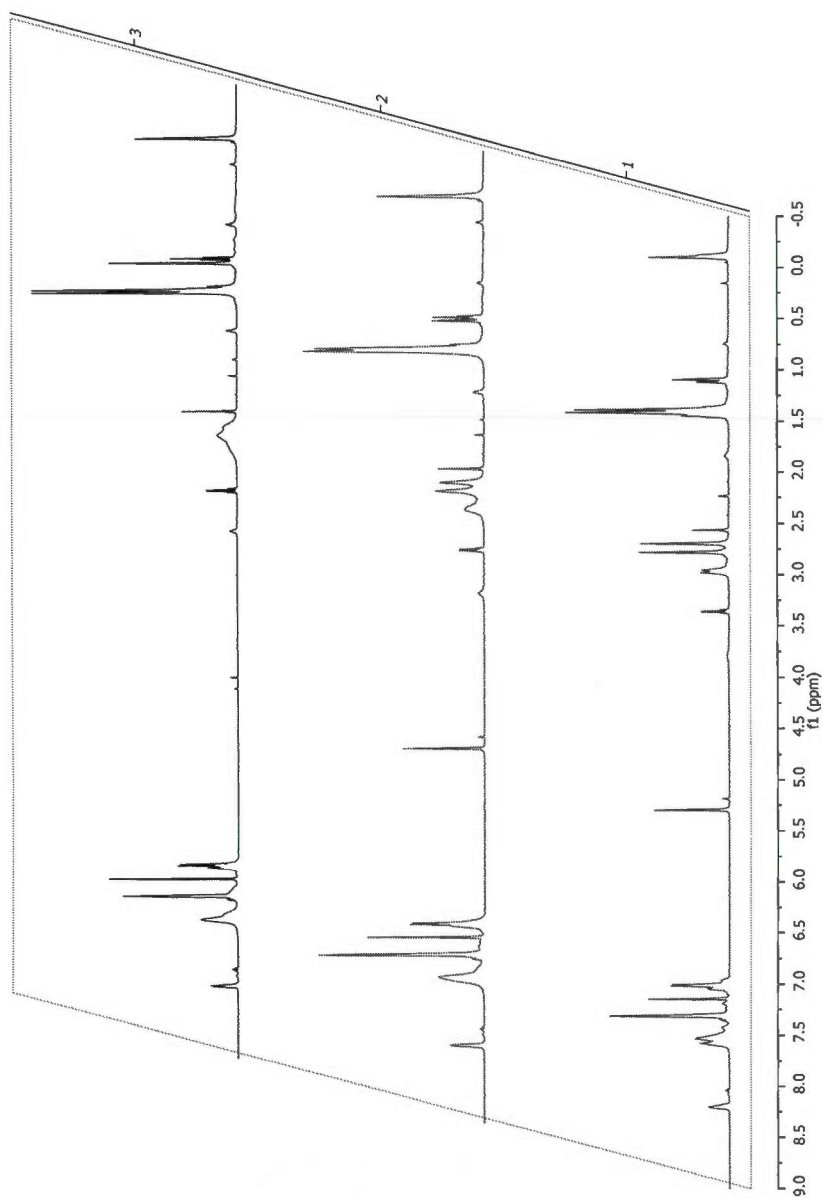


Figure C.14: ^1H NMR Spectrum of 2h-lut ($C = 2.7 \times 10^{-2}$ mol/L) in presence of ethylene and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($C = 2.9 \times 10^{-2}$ mol/L) in CDCl_3 (Red = 4°C, Green = 14°C, Blue = 24°C).

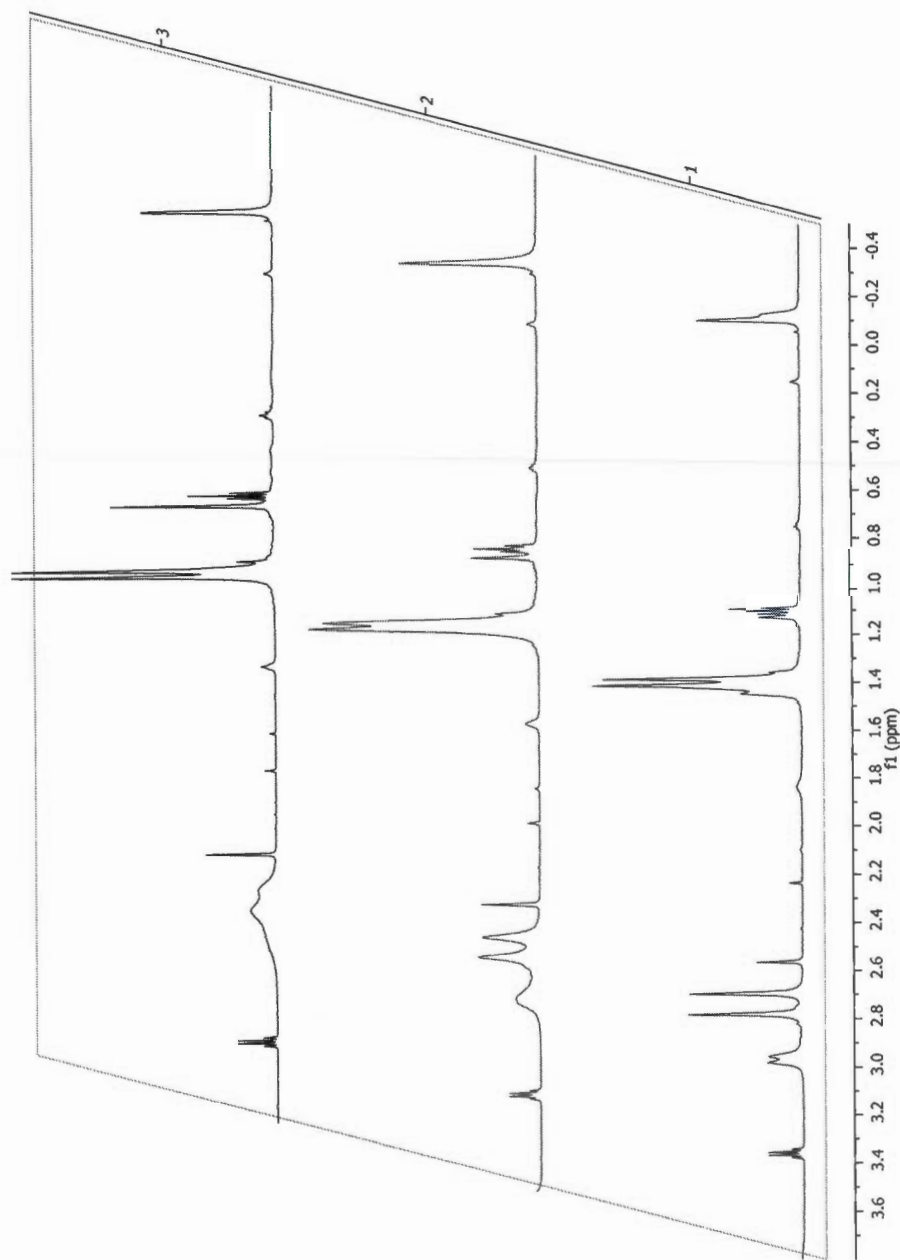


Figure C.15: ^1H NMR Spectrum of **2h-lut** ($C = 2,7 \times 10^{-2}$ mol/L) in presence of ethylene and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($C = 2,9 \times 10^{-2}$ mol/L) in CDCl_3 (Red = 4°C , Green = 14°C , Blue = 24°C); Zoom of the aliphatic region.

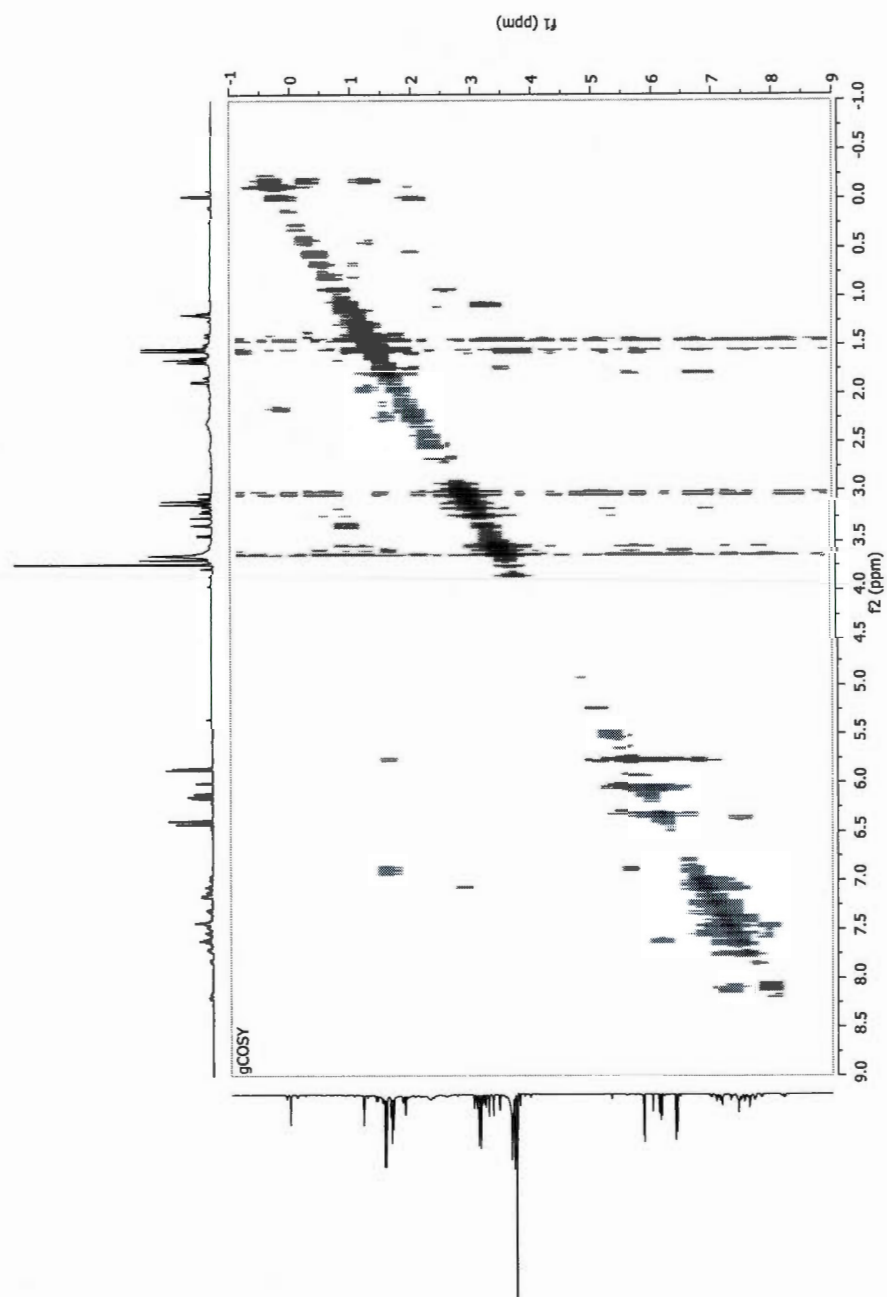


Figure C.16 ^1H - ^1H -gCOSY Spectrum of **3**, **3-mult** and **4** in TCE- d_2 .

In situ reaction of 2a'-pyr with ethylene

Catalyst **2a'-pyr** differs from catalyst **2a-pyr** by the presence of a methyl group in para position of the sulfonate group. It has been prepared from toluene sulfonic acid instead of benzene sulfonic acid (see reference 2).

Within a drybox, 1 mL of a $4.9 \cdot 10^{-2}$ mol/L solution of **2a'-pyr** in CDCl_3 was introduced in a high-pressure NMR tube from Wilmad Glass. The sealed tube was then frozen in liquid nitrogen and connected to a vacuum pump. It was then let to reach room temperature and then pressurized with ethylene (3 atm). **Extreme care should be applied when manipulating a NMR tube under high pressure.** The tube should be manipulated with adequate protection equipment (thick leather gloves, safety glasses).

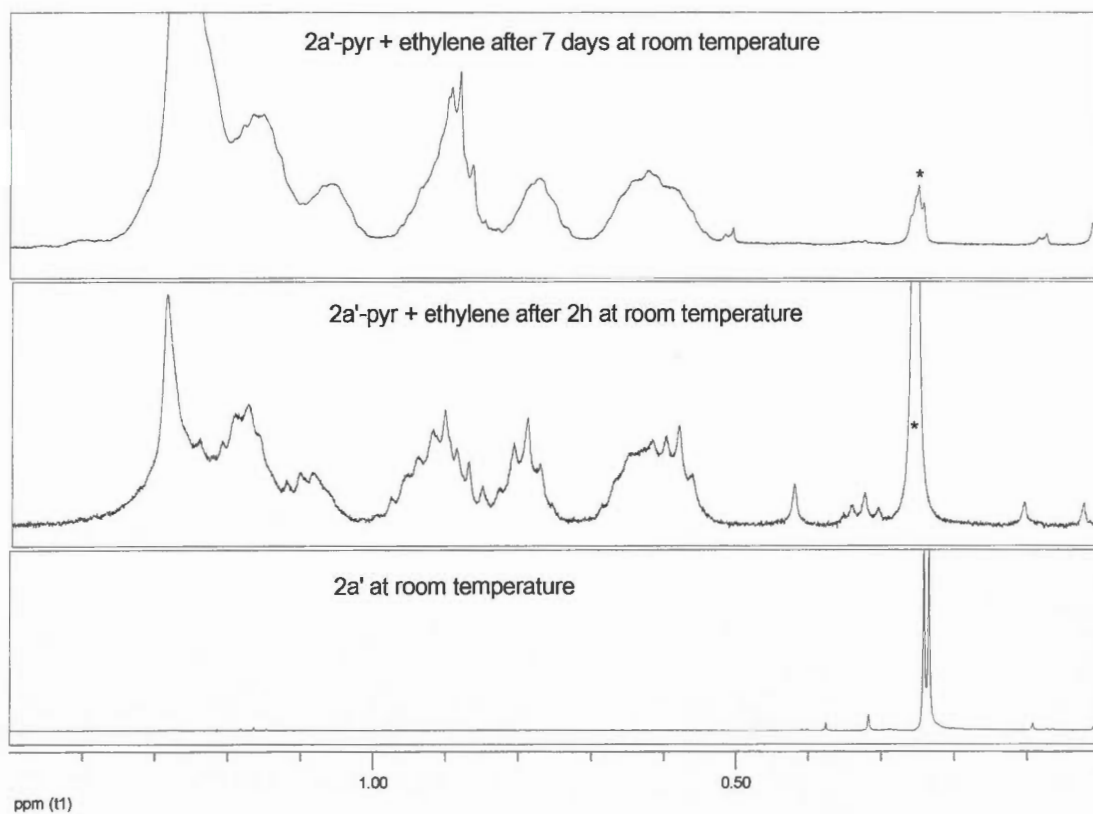


Figure C.17 ^1H NMR spectrum of **2a'-pyr** in the presence of ethylene in CDCl_3 (* indicates Pd-Me resonance).

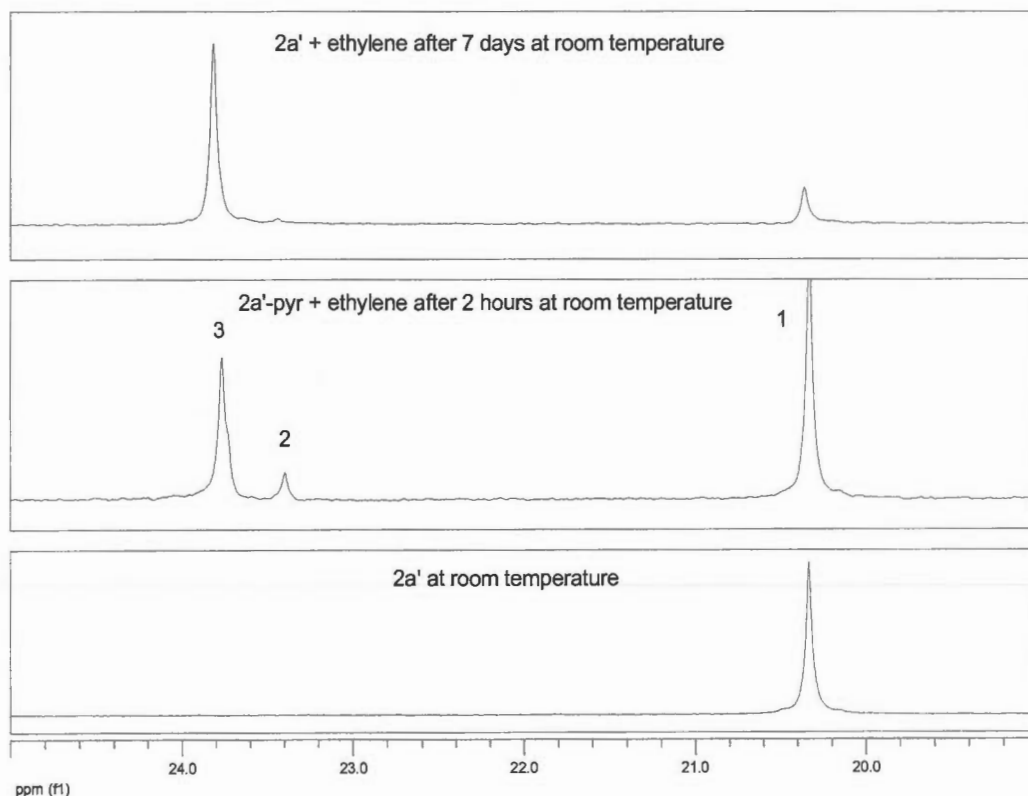


Figure C.18: ^{31}P NMR spectrum of **2a'**-pyr in the presence of ethylene in CDCl_3 (1 : **2a'**-pyr, 2 : $\text{Pd-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3 : $\text{Pd-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-CH}_3$)

Selected resonances (see reference 2 for a complete attribution of **2a'**-pyr)

1. **2a'**-pyr ^1H NMR (CDCl_3): $\delta=3.67$ (OMe, 6H, s), 2.25 (CH_3 , 3H, s), 0.23 (Pd- CH_3 , 3H, d, $J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz) – ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = 20.3$.
2. $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2\text{P}[p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3)]\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\cdot\text{pyridine}$ ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.60 (OMe, 6H, s), 2.25 (CH_3 , 3H, s), 0.32 (Pd- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 3H, t, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz) – ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = 23.4$.
3. $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})_2\text{P}[p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3)]\text{Pd}((\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)\cdot\text{pyridine}$ ^1H NMR (CDCl_3): δ 3.60 (OMe, 6H, s), 2.25 (CH_3 , 3H, s) – ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = 23.7$.

Kinetics of the exchange of lutidine by pyridine for catalyst **2h-lut**

Experimental : A 5 mm NMR tube containing a solution of **2h-lut** in CDCl_3 ($c = 1.3 \times 10^{-2}$ mol/L) was cooled to 277K in the NMR probe. The tube was capped by a rubber septum. At a given time, approx 1 μL of degassed pyridine was introduced to the tube via a gas-tight microliter syringe. After rapid vigorous shaking, the tube was left for a few minutes in the probe (at 277K), then was quickly shimmed and acquisitions were taken a various times.

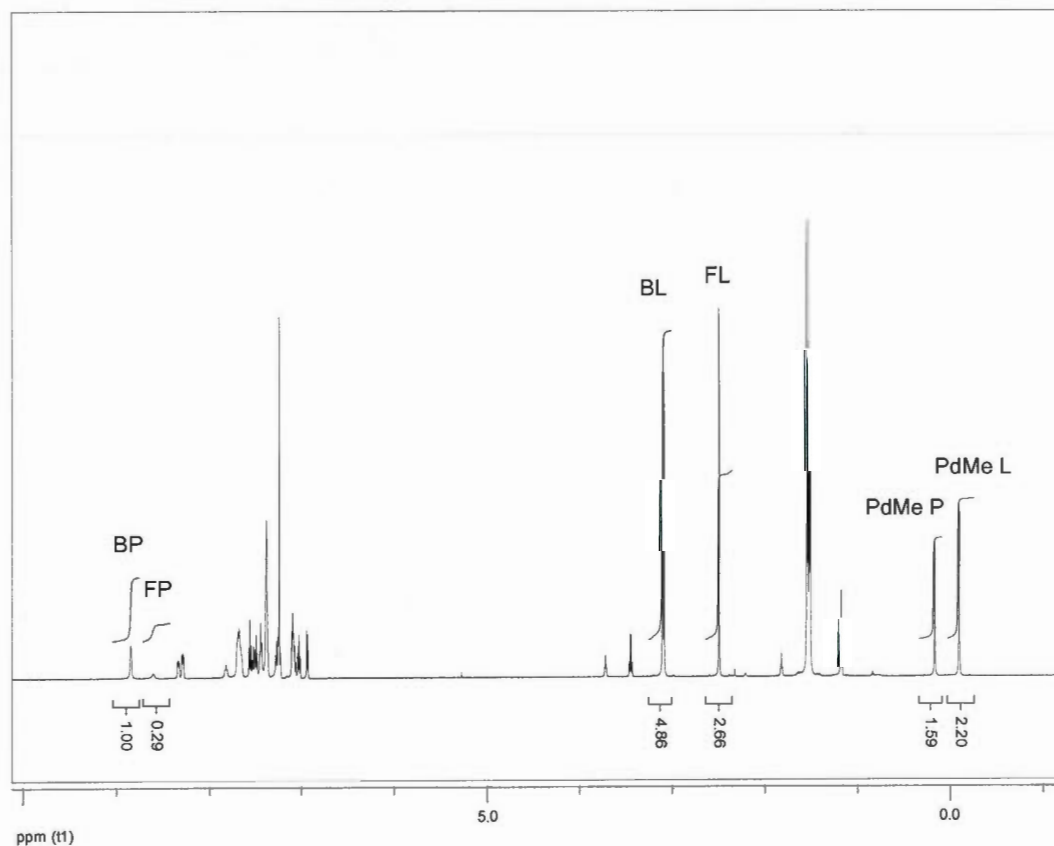
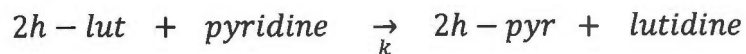


Figure C.19 Representative ^1H NMR spectrum of the kinetic experiment. BP: bound pyridine, FP : free pyridine, BL : bound lutidine, FL : free lutidine, PdMeP : Pd- CH_3 of **2h-pyr** and PdMeL : Pd- CH_3 of **2h-lut**

Results and data interpretation : From each NMR spectra, the concentrations of **2h-lut**, **2h-pyr**, lutidine and pyridine could be calculated. Because of the presence of an inavoidable delay between the time pyridine is introduced in the tube and the acquisition of a first spectrum, the concentration of **2h-pyr** and of lutidine

were non-null at time 'zero' (corresponding to the first acquired spectrum). At the end of the experiment, the concentration of free pyridine is hardly detectable, indicating that the reaction is virtually quantitative (the back reaction can be neglected).



t = 0	c ₀	p ₀	a	b
t	c ₀ - x	p ₀ - x	a + x	b + x

For this bimolecular kinetics, the graph of $\ln \left[\frac{p_0 (c_0 - x)}{c_0 (p_0 - x)} \right]$ vs t is a straight line of slope k (c₀ - p₀).

t	2h-lut	pyridine	x
s	mol/L	mol/L	mol/L
0	9.70E-03	2.21E-03	0.00E+00
360	9.07E-03	1.58E-03	6.36E-04
660	8.51E-03	1.02E-03	1.20E-03
960	8.25E-03	7.57E-04	1.46E-03
1740	7.78E-03	2.86E-04	1.93E-03
2520	7.65E-03	1.59E-04	2.06E-03
3300	7.54E-03	4.74E-05	2.17E-03
4020	7.51E-03	2.46E-05	2.19E-03
4800	7.60E-03	1.15E-04	2.10E-03
5580	7.49E-03	1.65E-06	2.21E-03

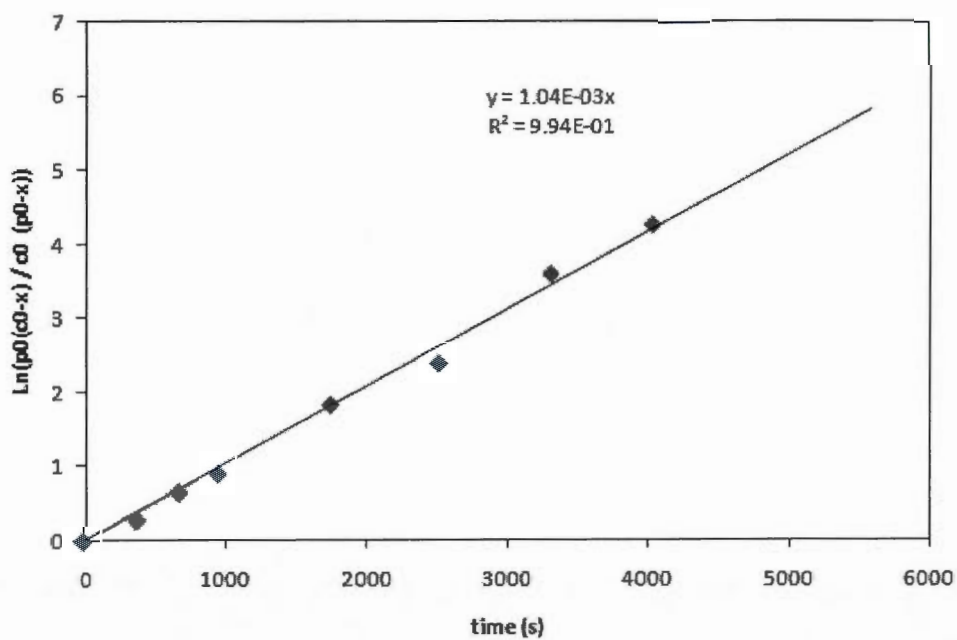
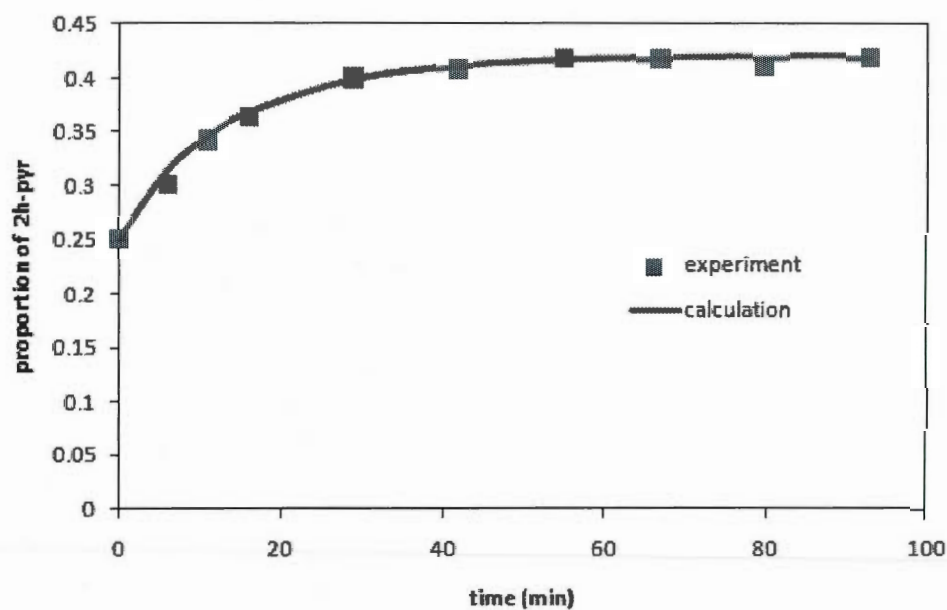


Figure C.20 Top: proportion of **2h-pyr** in CDCl_3 ($\text{2h-pyr} / (\text{2h-pyr} + \text{2h-lut})$) vs time (min) – Bottom : graph of $\ln \left[\frac{p_0 (c_0 - x)}{c_0 (p_0 - x)} \right]$ vs time (s).

Exchange kinetics of 2f-pyr with pyridine

Due to the wide range of temperatures necessary to achieve this experiments, two samples were prepared, one in CDCl_3 (low temperature measurements), the other one in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (high temperature measurements). Toluene could not be used for this experiment due to catalyst insolubility in this solvent.

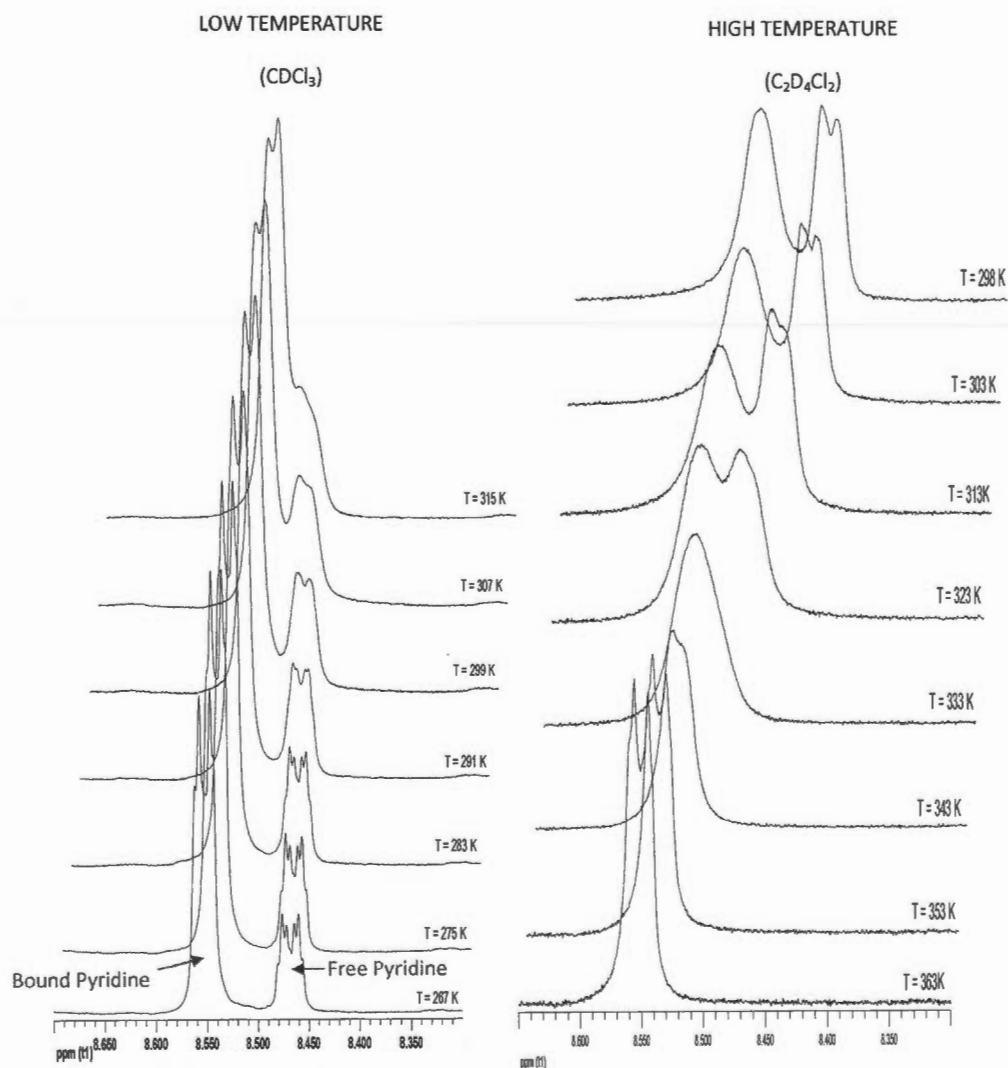
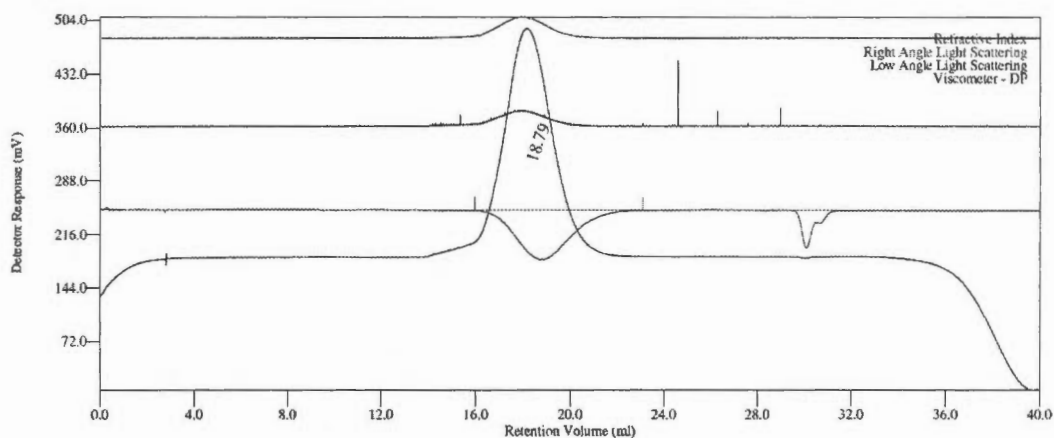


Figure C.21 ^1H NMR spectrum of:

Left: *2f-pyr* in presence of lutidine in CDCl_3

Right: *2f-pyr* in presence of lutidine in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.



Peak RV - (ml)	18.793
Mn - (Daltons)	44,742
Mw - (Daltons)	114,130
Mz - (Daltons)	270,992
Mp - (Daltons)	83,396
Mw / Mn	2.551
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
IV - (dl/g)	1.1330
Rh - (nm)	11.738
Rg - (nm)	17.216
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.697
Mark-Houwink logK	-3.427
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mvm)	176.44
UV Area - (mvm)	0.00
RALS Area - (mvm)	65.09
LALS Area - (mvm)	48.66
IVDP Area - (mvm)	731.51

Figure C.22 GPC Trace of polyethylene prepared with catalyst **2g-lut** at 30°C (entry 8 of table 1); solvent = TCB, temperature = 140 °C.

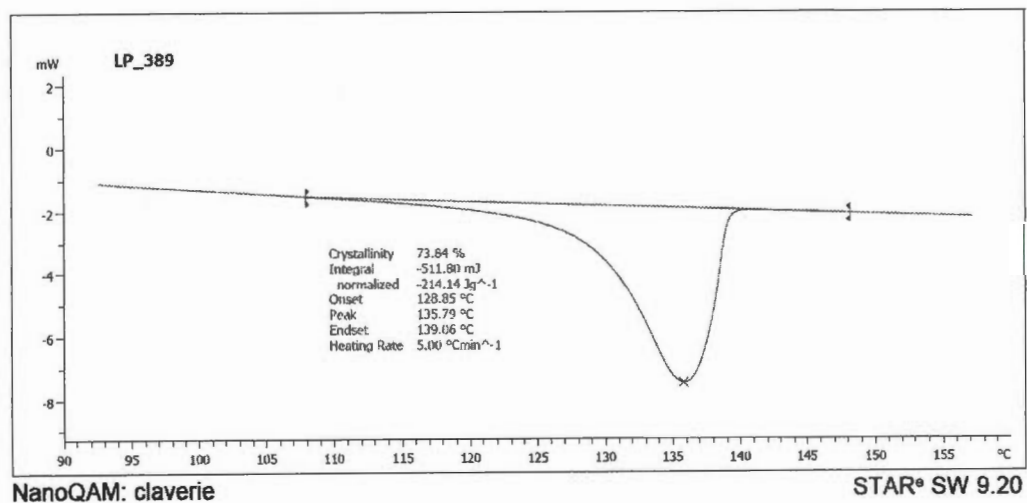
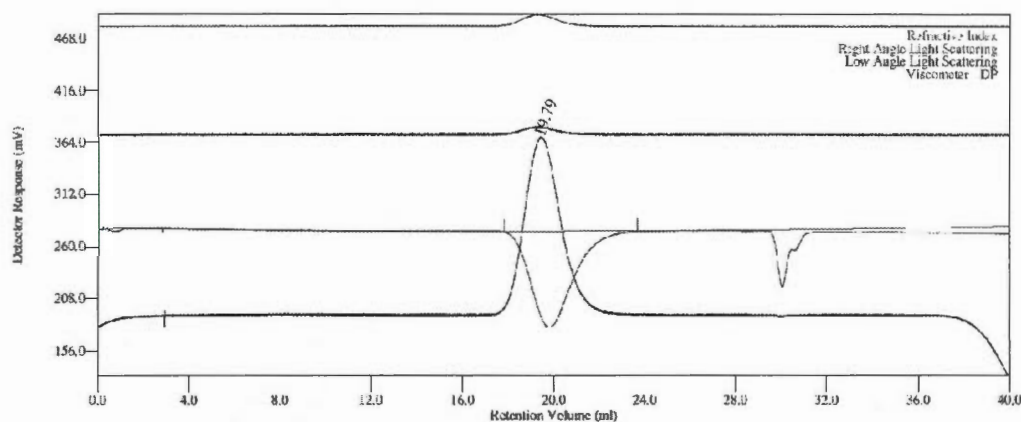


Figure C.23: DSC measure for polyethylene prepared with catalyst **2g-lut** at 30°C (entry 8 of table 1).



Peak RV - (ml)	19.790
Mn - (Daltons)	12,262
Mw - (Daltons)	26,763
Mz - (Daltons)	44,688
Mp - (Daltons)	24,876
Mw / Mn	2.183
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.000
IV (dl/g)	0.4738
Rh - (nm)	5.554
Rg - (nm)	No Calc
Wt Fr (Peak)	1.000
Mark-Houwink a	0.677
Mark-Houwink logK	-3.295
Branches	0.000
Branch Freq.	0.000
RI Area - (mVml)	200.45
UV Area - (mVml)	0.00
RALS Area - (mVml)	20.32
LALS Area - (mVml)	13.98
IVDP Area - (mVml)	325.69

Figure C.24: GPC Trace for the copolymer ethylene-MA prepared with catalyst **2h-lut** (entry 2 of table 2); solvent = TCB, temperature = 160 °C.

References

- (1) Noda, S.; Nakamura, A.; Kochi, T.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14088.
- (2) De Graaf, W.; Boersma, J.; Smeets, n.; Wilberth, J. J.; Spek, A. L.; Van Koten, G. *Organometallics* **1989**, *8*, 2907.
- (3) Skupov, K. M.; Marella, P. R.; Simard, M.; Yap, G. P. A.; Allen, N.; Conner, D.; Goodall, B. L.; Claverie, J. P. *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 2033.
- (4) Piche, L.; Daigle, J.-C.; Poli, R.; Claverie, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4595.
- (5) Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14606.
- (6) Sundararaju, B.; Tang, Z.; Achard, M.; Sharma, G. V. M.; Toupet, L.; Bruneau, C. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352*, 3141.

APPENDICE D

CONTRIBUTIONS

1. **Linear Polyethylene with Tunable Surface Properties by Catalytic Copolymerization of Ethylene with N-Vinyl-2-pyrrolidinone and N-Isopropylacrylamide.** K.M. Skupov, L. Piche, and J.P. Claverie, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2309-2310.
2. **Preparation of Functional Polyethylenes by Catalytic Copolymerization.** J.C. Daigle, L. Piche, and J.P. Claverie, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1760-1762.

RÉFÉRENCES

1. C. Vasile and M. Pascu, *Practical Guide to Polyethylene*. 2005: iSmithers Rapra Publishing. p. 176.
2. O.G. Piringer and A.L. Baner, *Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals*. 2008: Wiley-VCH. p. 614.
3. S.M. Kurtz, *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*. Vol. 106. 2004, San Diego: Elsevier Academic Press. p. 379.
4. T.-K. Kang and C.-S. Ha, *Polymer Testing*, **2000**, 19, 773-783.
5. A.J. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. 2000, New York: Marcel Dekker, Inc. p. 534.
6. S. Wu, J. Zhang, and X. Xu, *Polymer International*, **2003**, 52, 1527-1530.
7. A. Nakamura, S. Ito, and K. Nozaki, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 5215-5244.
8. N.K. Boasen and M.A. Hillmyer, *Chemical Society Reviews*, **2005**, 34, 267-275.
9. S.E. Lehman, K.B. Wagener, L.S. Baugh, S.P. Rucker, D.N. Schulz, M. Varma-Nair, and E. Berluche, *Macromolecules*, **2007**, 40, 2643-2656.
10. M.A. Hillmyer, W.R. Laredo, and R.H. Grubbs, *Macromolecules*, **1995**, 28, 6311-6316.
11. H. Yang, M. Islam, C. Budde, and S.J. Rowan, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 2107-2116.
12. E. Boz, I. Ghiviriga, A.J. Nemeth, K. Jeon, R.G. Alamo, and K.B. Wagener, *Macromolecules*, **2007**, 41, 25-30.
13. E. Boz, A.J. Nemeth, I. Ghiviriga, K. Jeon, R.G. Alamo, and K.B. Wagener, *Macromolecules*, **2007**, 40, 6545-6551.
14. E. Boz, A.J. Nemeth, R.G. Alamo, and K.B. Wagener, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2007**, 349, 137-141.

15. E. Boz, K.B. Wagener, A. Ghosal, R. Fu, and R.G. Alamo, *Macromolecules*, **2006**, 39, 4437-4447.
16. G. Odian, *Radical Chain Polymerization*, in *Principles of Polymerization*. 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 198-349.
17. P. Becker and M. Busch, *Macromolecular Theory and Simulations*, **1998**, 7, 435-446.
18. P. Ehrlich and G. Mortimer, *Fundamentals of the free-radical polymerization of ethylene*, in *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*. 1970, Springer Berlin / Heidelberg. p. 386-448.
19. M. Buback, M. Busch, K. Lovis, and F.-O. Mähling, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 197, 303-313.
20. M. Buback, T. Droge, A.V. Herk, and F.-O. Mähling, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 197, 4119-4134.
21. M. Buback and T. Droge, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1997**, 198, 3627-3638.
22. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, and H. Martin, *Angewandte Chemie*, **1955**, 67, 541-547.
23. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, and G. Moraglio, *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77, 1708-1710.
24. P. Cossee, *Journal of Catalysis*, **1964**, 3, 80-88.
25. E.J. Arlman and P. Cossee, *Journal of Catalysis*, **1964**, 3, 99-104.
26. F.A. Cotton, G. Wilkinson, and P.L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*. Third Edition ed. 1995: John Wiley & Sons, Inc. p. 838.
27. M.C. Sacchi, C. Shan, P. Locatelli, and I. Tritto, *Macromolecules*, **1990**, 23, 383-386.
28. H. Sinn and W. Kaminsky, *Ziegler-Natta Catalysis*, in *Advances in Organometallic Chemistry*, F.G.A. Stone and W. Robert, Editors. 1980, Academic Press. p. 99-149.
29. G. Odian, *Stereochemistry of Polymerization*, in *Principles of Polymerization*. 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 619-728.

30. J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, and J.D. Ferrara, *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, 110, 6255-6256.
31. W. Kaminsky, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1998**, 1413-1418.
32. A.L. McKnight and R.M. Waymouth, *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 2587-2598.
33. K. Thorshaug, R. Mendichi, L. Boggioni, I. Tritto, S. Trinkle, C. Friedrich, and R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **2002**, 35, 2903-2911.
34. L.S. Boffa and B.M. Novak, *Chemical Reviews*, **2000**, 100, 1479-1494.
35. G. Wilke, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1988**, 27, 185-206.
36. M. Peuckert and W. Keim, *Organometallics*, **1983**, 2, 594-597.
37. U. Klabunde and S.D. Itten, *Journal of Molecular Catalysis*, **1987**, 41, 123-134.
38. U. Klabunde, R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A.H. Janowicz, J. Calabrese, and S.D. Ittel, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **1987**, 25, 1989-2003.
39. C. Wang, S. Friedrich, T.R. Younkin, R.T. Li, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, and M.W. Day, *Organometallics*, **1998**, 17, 3149-3151.
40. B.L. Small, M. Brookhart, and A.M.A. Bennett, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120, 4049-4050.
41. E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, and I. R. Gould, *Chemical Communications*, **1999**, 1333-1334.
42. G.J.P. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Stromberg, A.J.P. White, and D.J. Williams, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 8728-8740.
43. G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, K.P. Tellmann, A.J.P. White, and D.J. Williams, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002**, 1159-1171.

44. E.L. Dias, M. Brookhart, and P.S. White, *Organometallics*, **2000**, 19, 4995-5004.
45. K. Nomura, S. Warit, and Y. Imanishi, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4732-4734.
46. E.Y.-X. Chen and T.J. Marks, *Chemical Reviews*, **2000**, 100, 1391-1434.
47. W. Heyndrickx, G. Occhipinti, Y. Minenkov, and V.R. Jensen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2010**, 324, 64-74.
48. R. Raucoles, T. de Bruin, P. Raybaud, and C. Adamo, *Organometallics*, **2008**, 27, 3368-3377.
49. R. Raucoles, T. de Bruin, P. Raybaud, and C. Adamo, *Organometallics*, **2009**, 28, 5358-5367.
50. P.M. Castro, P. Lahtinen, K. Axenov, J. Viidanoja, T. Kotiaho, M. Leskel, and T. Repo, *Organometallics*, **2005**, 24, 3664-3670.
51. M.W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, and P.J. Chirik, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 9660-9661.
52. D.V. Khoroshun, D.G. Musaev, T. Vreven, and K. Morokuma, *Organometallics*, **2001**, 20, 2007-2026.
53. L. Deng, P. Margl, and T. Ziegler, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 6479-6487.
54. M.W. Bouwkamp, S.C. Bart, R.J. Trovitch, E. Lobkovsky, and P.J. Chirik, *Chemical Communications*, **2005**, 3406-3408.
55. K.P. Bryliakov, E.P. Talsi, N.V. Semikolenova, and V.A. Zakharov, *Organometallics*, **2009**, 28, 3225-3232.
56. J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, and P.H.M. Budzelaar, *Organometallics*, **2005**, 24, 6298-6300.
57. P.H.M. Budzelaar, B. de Bruin, A.W. Gal, K. Wieghardt, and J.H. van Lenthe, *Inorganic Chemistry*, **2001**, 40, 4649-4655.
58. B. de Bruin, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermuller, and K. Wieghardt, *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39, 2936-2947.
59. D. Enright, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, and P.H.M. Budzelaar, *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41, 3873-3876.

60. E.P. Talsi, D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V.N. Zudin, V.N. Panchenko, and V.A. Zakharov, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2001**, 202, 2046-2051.
61. E. Talsi, K. Bryliakov, N. Semikolenova, V. Zakharov, and M. Bochmann, *Kinetics and Catalysis*, **2007**, 48, 490-504.
62. K.P. Bryliakov, N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, and E.P. Talsi, *Organometallics*, **2004**, 23, 5375-5378.
63. D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, and Q. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 9318-9325.
64. G.K.B. Clentsmith, V.C. Gibson, P.B. Hitchcock, B.S. Kimberley, and C.W. Rees, *Chemical Communications*, **2002**, 1498-1499.
65. I.J. Blackmore, V.C. Gibson, P.B. Hitchcock, C.W. Rees, D.J. Williams, and A.J.P. White, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 6012-6020.
66. I. Khorobkov, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, and P.H.M. Budzelaar, *Organometallics*, **2002**, 21, 3088-3090.
67. H. Sugiyama, I. Korobkov, S. Gambarotta, A. Moller, and P.H.M. Budzelaar, *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 5771-5779.
68. K.G. Orrell, A.G. Osborne, V. Sik, and M.W. daSilva, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 530 235-246.
69. R. Schmid and T. Ziegler, *Organometallics*, **2000**, 19, 2756-2765.
70. P. Kuhn, D. Semeril, D. Matt, M.J. Chetcuti, and P. Lutz, *Dalton Transactions*, **2007**, 515-528.
71. J. Skupinska, *Chemical Reviews*, **1991**, 91, 613-648.
72. T.R. Younkin, E.F. Connor, J.I. Henderson, S.K. Friedrich, R.H. Grubbs, and D.A. Bansleben, *Science*, **2000**, 287, 460-462.
73. E.F. Connor, T.R. Younkin, J.I. Henderson, S. Hwang, R.H. Grubbs, W.P. Roberts, and J.J. Litzau, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 2842-2854.
74. A.W. Waltman, T.R. Younkin, and R.H. Grubbs, *Organometallics*, **2004**, 23, 5121-5123.

75. S.D. Ittel, L.K. Johnson, and M. Brookhart, *Chemical Reviews*, **2000**, 100, 1169-1204.
76. S.J. McLain, K.J. Sweetman, L.K. Johnson, and E. McCord, *PMSE Preprints*, **2002**, 86, 320-321.
77. L. Johnson, A. Bennett, K. Dobbs, E. Hauptman, A. Ionkin, S. Ittel, E. McCord, S. McLain, C. Radzewich, Z. Yin, L. Wang, Y. Wang, and M. Brookhart, *PMSE Preprints*, **2002**, 86, 319-320.
78. F. Bitterer, O. Herd, A. Hessler, M. Kühnel, K. Rettig, O. Stelzer, W.S. Sheldrick, S. Nagel, and N. Rösch, *Inorganic Chemistry*, **1996**, 35, 4103-4113.
79. R.E. Murray, U.S. Patent 4,689,437, **Aug 25, 1987**.
80. E.P. Drent, D. H.; Jager, W. W., *Eur. Pat. Appl.* 0,589,527, **Mar 30, 1994**.
81. E.P. Drent, D. H. L., *Eur. Pat. Appl.* 0,632,084, **Jan 4, 1995**.
82. J.A.D. van Doorn, E.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Meijboon, N.; van Oort, A. B.; Wife, R. L., *Eur. Pat. Appl.* 0,280,380, **Aug 31, 1988**.
83. A.M. Bradford, P.W.N.M. van Leeuwen, and A.M. Wullink-Schelvis, *WO Patent Application* 9324553, **Dec 9, 1993**.
84. E. Drent and D.H.L. Pello, *Eur. Pat. Appl.* 0,731, 126, **Sep 11, 1996**.
85. E.S. Drent, W.; Suykerbuyk, J.; Wanninger, K., *WO* 0,006,615, **Feb 10, 2000**.
86. E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, and R.I. Pugh, *Chemical Communications*, **2002**, 744-745.
87. E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, and R.I. Pugh, *Chemical Communications*, **2002**, 964-965.
88. A.K. Hearley, R.J. Nowack, and B. Rieger, *Organometallics*, **2005**, 24, 2755-2763.
89. T. Kochi, K. Yoshimura, and K. Nozaki, *Dalton Transactions*, **2006**, 25-27.
90. K.M. Skupov, P.R. Marella, M. Simard, G.P.A. Yap, N. Allen, D. Conner, B.L. Goodall, and J.P. Claverie, *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, 28, 2033-2038.

91. J.P. Guthrie, *Canadian Journal of Chemistry*, **1978**, 56, 2342-2354.
92. O. Pestovsky, A. Shuff, and A. Bakac, *Organometallics*, **2006**, 25, 2894-2898.
93. S. Ito, K. Munakata, A. Nakamura, and K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 14606-14607.
94. E.J. Garcia Suarez, A. Ruiz, S. Castillon, W. Oberhauser, C. Bianchini, and C. Claver, *Dalton Transactions*, **2007**, 2859-2861.
95. J. Vela, G.R. Lief, Z. Shen, and R.F. Jordan, *Organometallics*, **2007**, 26, 6624-6635.
96. T. Kochi, S. Noda, K. Yoshimura, and K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 8948-8949.
97. D. Guironnet, P. Roesle, T. Runzi, I. Gottker-Schnetmann, and S. Mecking, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 422-423.
98. D. Guironnet, L. Caporaso, B. Neuwald, I. Gottker-Schnetmann, L. Cavallo, and S. Mecking, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 4418-4426.
99. K.M. Skupov, J. Hobbs, P. Marella, D. Conner, S. Golisz, B.L. Goodall, and J.P. Claverie, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6953-6963.
100. A. Haras, G.D.W. Anderson, A. Michalak, B. Rieger, and T. Ziegler, *Organometallics*, **2006**, 25, 4491-4497.
101. S. Noda, A. Nakamura, T. Kochi, L.W. Chung, K. Morokuma, and K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131, 14088-14100.
102. D. Guironnet, P. Roesle, T. Runzi, I. Gottker-Schnetmann, and S. Mecking, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 131, 422-423.
103. D.K. Newsham, S. Borkar, A. Sen, D.M. Conner, and B.L. Goodall, *Organometallics*, **2007**, 26, 3636-3638.
104. W. Weng, Z. Shen, and R.F. Jordan, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 15450-15451.
105. S. Luo, J. Vela, G.R. Lief, and R.F. Jordan, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 8946-8947.

106. S. Borkar, D.K. Newsham, and A. Sen, *Organometallics*, **2008**, 27, 3331-3334.
107. K.M. Skupov, L. Piche, and J.P. Claverie, *Macromolecules*, **2008**, 41, 2309-2310.
108. K. Nozaki, S. Kusumoto, S. Noda, T. Kochi, L.W. Chung, and K. Morokuma, *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, 132, 16030-16042.
109. C.c. Bouilhac, T. Runzi, and S. Mecking, *Macromolecules*, **2010**, 43, 3589-3590.
110. S. Liu, S. Borkar, D. Newsham, H. Yennawar, and A. Sen, *Organometallics*, **2007**, 26, 210-216.
111. L. Bettucci, C. Bianchini, C. Claver, E.J.G. Suarez, A. Ruiz, A. Meli, and W. Oberhauser, *Dalton Transactions*, **2007**, 5590-5602.
112. T. Kochi, A. Nakamura, H. Ida, and K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 7770-7771.
113. A. Nakamura, K. Munakata, T. Kochi, and K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 8128-8129.
114. R.J. Nowack, A.K. Hearley, and B. Rieger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2005**, 631, 2775-2781.
115. X. Zhou, S. Bontemps, and R.F. Jordan, *Organometallics*, **2008**, 27, 4821-4824.
116. D. Guironnet, T. Runzi, I. Gottker-Schnetmann, and S. Mecking, *Chemical Communications*, **2008**, 4965-4967.
117. P.B. Dias, M.E.M. de Piedade, and J.A.M. Simões, *Coordination Chemistry Reviews*, **1994**, 135-136, 737-807.
118. D.J.M. Snelders, G. van Koten, and R.J.M. Klein Gebbink, *Chemistry – A European Journal*, **2011**, 17, 42-57.
119. J.G. Verkade and L.D. Quin, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*. 1987, Deerfield Beach, Florida. : VCH Inc. p. 717.
120. G.M. Ircha, *Organic Magnetic Resonance*, **1980**, 13, 467-467.

121. J.C. Tebby, *CRC handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance data*. 1991, Boca Raton: CRC Press. p. 573.
122. O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*. 2008, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. p. 131.
123. C.A. Tolman, *Chemical Reviews*, **1977**, 77, 313-348.
124. M. Chin, G.L. Durst, S.R. Head, P.L. Bock, and J.A. Mosbo, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1994**, 470, 73-85.
125. R. Romeo, G. Arena, and L. Monsu Scolaro, *Inorganic Chemistry*, **1992**, 31, 4879-4884.
126. R.J. Angelici and C.M. Ingemanson, *Inorganic Chemistry*, **1969**, 8, 83-86.
127. M.N. Golovin, M.M. Rahman, J.E. Belmonte, and W.P. Giering, *Organometallics*, **1985**, 4, 1981-1991.
128. T.E. Müller, J.C. Green, D.M.P. Mingos, C.M. McPartlin, C. Whittingham, D.J. Williams, and T.M. Woodroffe, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, 551, 313-330.
129. J.C. Daigle, L. Piche, and J.P. Claverie, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1760-1762.
130. A.L. Gott, W.E. Piers, J.L. Dutton, R. McDonald, and M. Parvez, *Organometallics*, **2011**, 30, 4236-4249.
131. Y. Kim and R.F. Jordan, *Organometallics*, **2011**, 30, 4250-4256.
132. R.S. Drago, *Organometallics*, **1995**, 14, 3408-3417.
133. G.C. Vougioukalakis and R.H. Grubbs, *Chemical Reviews*, **2009**, 110, 1746-1787.